

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL 2,4 DINITROFENOL CON PUNTOS
CUÁNTICOS DE CdSe/ZnS**

SAULO ALEJANDRO CARDONA MORENO

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE BOGOTÁ
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICAS
BOGOTÁ
2020**

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL 2,4 DINITROFENOL CON PUNTOS
CUÁNTICOS DE CdSe/ZnS**

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE BOGOTÁ



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICAS

SAULO ALEJANDRO CARDONA MORENO

**Trabajo de grado para optar el título de
Magíster en Ciencias Químicas**

Directora del Proyecto

GILMA GRANADOS OLIVEROS

Doctora en Química

MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

Grupo de Investigación NANO INORGÁNICA

BOGOTÁ

2020

CONTENIDO

	Pág.
Resumen	12
Introducción	16
Objetivos	20
1 Marco referencial	21
1.1 Degradación del órgano persistentes	21
1.2 Efectos del 2,4 DNP en la salud	25
1.3 Fotocatálisis y mineralización de órgano persistentes	28
1.4 Importancia y estudio de los PCs	32
1.4.1 Desarrollo y características de los PCs	33
1.4.2 Síntesis de PCs por método de inyección caliente	35
1.4.3 Síntesis coloidal en medio orgánico de PCs CdSe/ZnS	37
1.4.3.1 Formación complejo Selenio-TOP	38
1.4.3.2 Formación del complejo de Cadmio-ácido oleico	38
1.4.3.3 Coordinación Se-TOP y Cd-ácido oleico	39
1.4.4 Química superficial de los puntos cuanticos	40
1.4.4.1 Ligando asociados a los puntos cuanticos	41
1.4.5 Estructura de los PCs de CdSe/ZnS	41
1.4.6 Distribución de bandas de energía en puntos cuánticos	44
1.4.6.1 Energía de banda en puntos cuánticos	44
1.5 Propiedades ópticas de los PCs de CdSe/ZnS	45
1.5.1 Ecuación semiempírica de Peng	45
1.5.2 Proporción de capa de sulfuro de zinc (ZnS)	46
1.5.3 Coeficiente de extinción molar (ϵ) PCs CdSe/ZnS	46
1.5.4 Fluorescencia en PCs de CdSe/ZnS	47
1.5.4.1 Rendimiento cuántico de fluorescencia de PCs	48
1.6 Características de los PCs como fotocatalizadores	49
1.6.1 Estructura y función Puntos Cuánticos CdSe/ZnS	50

1.6.2	Bandgap de puntos cuánticos CdSe/ZnS	51
2	Diseño metodológico	52
2.1	Reactivos	55
2.2	Síntesis Puntos Cuánticos	55
2.2.1	Formación del complejo Se-TOP	56
2.2.2	Formación complejo Cd-Ácido Oleico	56
2.2.3	Nucleación Puntos cuánticos de CdSe/ZnS	56
2.2.4	Formación Capa sulfuro de zinc ZnS	56
2.3	Caracterización de los PCs de CdSe/ZnS-Ácido Oleico	57
2.3.1	Propiedades Ópticas	57
2.3.2	Propiedades de superficie	58
2.4	Evaluación de la fotocatalítica del 2,4 DNP empleando PCs CdSe/ZnS	58
2.5	Detección de especies oxidantes	60
2.5.1	Anión superóxido (O_2^-)	60
2.5.2	Radical hidroxilo ($\bullet OH$)	60
2.6	Ciclos fotocatalíticos	61
2.7	Detección de productos foto-oxidados	62
3	Resultados y discusión	63
3.1	Síntesis puntos cuánticos CdSe/ZnS	63
3.2	Propiedades ópticas puntos cuánticos CdSe/ZnS	65
3.2.1	Espectroscopia UV-Vis	65
3.2.2	Espectroscopia de fluorescencia y calculo de rendimiento cuántico	71
3.3	Difracción de rayos X (DRX)	74
3.4	Espectroscopia infrarroja (FT-IR) de puntos cuánticos CdSe/ZnS	77
3.5	Resonancia Magnética Nuclear (RMN-H) y DOSY	79
3.5.1	Espectroscopia de difusión ordenada (DOSY)	85
3.5.1.1	Estimación del tamaño de partícula	86
3.6	Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	90
3.6.1	Comparativo de tamaño PCs por UV-Vis, DRX, RMN-DOSY, TEM	94

3.7	Degradación fotocatalítica del 2,4 DNP con puntos cuánticos CdSe/ZnS	96
3.8	Detección de especies oxidantes	102
3.8.1	Detección de anión radical (O_2^-)	102
3.8.2	Detección de radical hidroxilo (OH^\cdot)	104
3.9	Evaluación ciclos fotocatalíticos	106
3.9.1	Detección de productos foto-oxidados	108
4	Conclusiones y recomendaciones	111
4.1	Conclusiones	111
4.2	Recomendaciones	113
	Bibliografía	114

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Mecanismo de reacción de las bandas de energía de un semiconductor en procesos de oxidación-reducción	25
Figura 2. Mecanismo de acción del 2,4 DNP a nivel celular como desacoplador de protones	26
Figura 3. Mecanismos de reducción del 2,4 DNP en el organismo	27
Figura 4. Esquema general de un fotocatalizador para formar especies oxidantes y transformar un contaminante	28
Figura 5. Esquema general de un semiconductor y sus distribución de sus bandas de energía	30
Figura 6. Puntos cuánticos y su espectro de emisión según el tamaño del núcleo	34
Figura 7. Comparativo bandas de energía de semiconductor en bulk (izquierda) y puntos cuánticos (derecha) con niveles semi discretos según el tamaño del núcleo	35
Figura 8. Síntesis de PCs a través de inyección caliente con diferentes tipos núcleos y la región del espectro electromagnético en la que absorben	36
Figura 9. Curva en la cinética de crecimiento de PCs y la diferentes fases de formación	37
Figura 10. Complejo de trioctilfosfina (TOP) y selenio	38
Figura 11. Complejo de ácido oleico-cadmio	39
Figura 12. Mecanismo de reacción de los precursores de selenio-cadmio para la formación de nanocristales y para el posterior el crecimiento del núcleo de puntos cuánticos.	39
Figura 13. Estructura del núcleo de un punto cuántico y los diferentes ligandos asociados a la superficie para su funcionalización	41
Figura 14. Estructura básica de un punto cuántico y la distribución de las regiones que lo conforman	42

Figura 15.	Clasificación de puntos cuánticos tipo core/shell según la disposición del núcleo-capa	43
Figura 16.	Bandas de energía de un punto cuántico según el tamaño del núcleo y grado de confinamiento	45
Figura 17.	Diagrama de Jablonski y los procesos radiativos y no radiativos de una molécula al excitarse	47
Figura 18.	Potencial redox en puntos cuánticos con diferente composición de núcleo para la formación de especies oxidantes como radicales hidroxilo y anión superóxido	51
Figura 19.	Montaje experimental empleado para la degradación fotocatalítica del 2,4 DNP con luz blanca	59
Figura 20.	Crecimiento del núcleo de los puntos cuánticos respecto al tiempo de reacción.	64
Figura 21.	Espectros de absorción de los 5 fotocatalizadores sintetizados y sus tamaños, comparando el efecto de la capa de ZnS.	67
Figura 22.	Relación del tamaño respecto al coeficiente de extinción molar (ϵ) y su variación respecto al tamaño	69
Figura 23.	Gráficos de Tauc de los 5 fotocatalizadores sintetizados para la determinación del bandgap óptico.	70
Figura 24.	Espectro de emisión de los 5 fotocatalizadores sintetizados comparados con el estándar de Rodamina 6G.	73
Figura 25.	Rendimiento cuántico de fluorescencia respecto al número de capas de ZnS y el tamaño del núcleo de los 5 fotocatalizadores.	74
Figura 26.	Difractogramas de los 5 fotocatalizadores y sus planos cristalográficos.	75
Figura 27.	Espectros FT-IR de (a) Ácido oleico libre y (b) PCs de CdSe/ZnS	78
Figura 28.	Espectros RMN ^1H de (a) PCs de CdSe/ZnS-AO y (b) AO libre, en cloroformo deuterado	82
Figura 29.	Ampliación de las señales espectros RMN ^1H del AO libre y de PCs de CdSe/ZnS-AO en cloroformo	85

Figura 30.	Espectro DOSY de los 5 fotocatalizadores y del ácido oleico libre, evidenciando los coeficientes hidrodinámicos y las señales correspondientes a sus desplazamientos químicos	89
Figura 31.	Histogramas de distribución de los tamaños de los 5 fotocatalizadores sintetizados, y sus correspondientes tamaños respecto al conteo del número de partículas	90
Figura 32.	Imagen de puntos cuánticos a escala de 100 nm haciendo uso de microscopia electrónica de transmisión	93
Figura 33.	Comparativo tamaños vs técnicas empleadas al evaluar el tamaño de los 5 fotocatalizadores con diferentes tiempos de crecimiento	96
Figura 34.	a) Efecto del tamaño y capa respecto a la actividad fotocatalítica, b) Relación del coeficiente de extinción molar en la degradación del 2,4-DNP, c) Relación del bandgap respecto a la degradación del 2,4-DNP	97
Figura 35.	Comparativo de degradación de los 5 fotocatalizadores en un tiempo de 20 minutos	100
Figura 36.	Espectro UV-Vis de la degradación del 2,4 DNP empleando el fotocatalizador CdSe/ZnS-15min en un tiempo de reacción de 20 minutos, haciendo uso de luz visible	100
Figura 37.	Análisis gráfico de la cinética de reacción para el fotocatalizador CdSe/ZnS-15min al degradar el 2,4-DNP	101
Figura 38.	a) Reacción de detección del anión superóxido con NBT b) Espectro de absorción estándar NBT	103
Figura 39.	a) Reacción de detección radical hidroxilo empleando Luminol b) Degradación de luminol empleando PCs c) Degradación de luminol con PCs inhibida con manitol	105
Figura 40.	Perdida de la actividad fotocatalítica del CdSe/ZnS-15min en 5 ciclos catalíticos al degradar el 2,4-DNP	107

Figura 41.	Espectro de emisión a) y de absorción b) del primer y ultimo ciclo catalítico	108
Figura 42.	Espectro de masas de los productos de conversión del 2,4-DNP haciendo uso de luz visible con el fotocatalizador CdSe/ZnS-15min	109

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Tiempo de crecimiento y proporciones de reactivos.	63
Tabla 2.	Longitud de absorción primer pico excitónico, diámetro teórico de núcleo PCs y longitud de absorción núcleo capa.	66
Tabla 3.	Tamaño del núcleo de puntos cuánticos CdSe/ZnS, número de monocapas y coeficiente de extinción molar	69
Tabla 4.	Banda prohibida (bandgap) de cada punto cuántico respecto al tamaño del núcleo	71
Tabla 5.	Tamaño del núcleo de puntos cuánticos CdSe/ZnS, número de capas de ZnS y rendimiento cuántico de fluorescencia.	72
Tabla 6.	Tamaño del núcleo de puntos cuánticos CdSe/ZnS, a partir de la ecuación de Scherrer	76
Tabla 7.	Comparativo de las bandas en IR del ácido oleico libre respecto al CdSe/ZnS-AO.	79
Tabla 8.	Radio hidrodinámico y tamaño de los puntos cuánticos de CdSe/ZnS – Ácido oleico del espectro RMN-DOSY.	87
Tabla 9.	Tamaños obtenidos al comparar las técnicas empleadas para la caracterización de los puntos cuánticos de CdSe/ZnS	95
Tabla 10.	Tamaño del núcleo de puntos cuánticos CdSe/ZnS, número de capas (ZnS) y porcentaje de degradación.	99

ABREVIACIONES

PCs	Puntos cuánticos
NCs	Nanocristales
2,4 DNP	2,4 dinitrofenol
NBT	Cloruro de azul de tetrazolio (nitroblue)
LUM	Luminol
MNT	Manitol
TOP	Trioctilfosfina
TOPO	Óxido de trioctilfosfina
ODE	Octadeceno
RMN	Resonancia magnética nuclear
DOSY	Espectroscopia de difusión ordenada
DRX	Difracción de rayos X
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
FT-IR	Infrarrojo con transformada de Fourier
CdSe-2min	Núcleo de CdSe tiempo de crecimiento 2 min
CdSe/ZnS-5min	Núcleo/capa de CdSe/ZnS tiempo de crecimiento 5 min
CdSe/ZnS-8min	Núcleo/capa de CdSe/ZnS tiempo de crecimiento 8 min
CdSe/ZnS-11min	Núcleo/capa de CdSe/ZnS tiempo de crecimiento 11 min
CdSe/ZnS-15min	Núcleo/capa de CdSe/ZnS tiempo de crecimiento 15 min

RESUMEN

Se sintetizaron cinco fotocatalizadores basados en nanocristales de puntos cuánticos (PCs) de CdSe/ZnS (núcleo/capa), empleando ácido oleico como agente estabilizante, realizando variaciones de tamaño y número de capas, con el propósito de evaluar su influencia en la capacidad fotocatalítica que presentan, al degradar la molécula 2,4 dinitrofenol (2,4 DNP), estos fotocatalizadores se obtuvieron por el método coloidal de inyección en caliente que ha sido estudiado y utilizado por el grupo de investigación.¹ Nanoinorganica en el cual se desarrollo el presente estudio.

Las propiedades ópticas de los PCs fueron determinadas a través de espectroscopia UV-Vis para evaluar el tamaño y coeficiente de extinción molar, encontrando respecto al tamaño valores de 2,2 nm hasta 3,0 nm y para el coeficiente de extinción molar un rango entre 50000 y 111000 ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) en un intervalo de 490 hasta 580 nm como longitudes de absorción, posteriormente se estableció el bandgap óptico presentando valores entre 2,1 y 2,7 eV. Adicionalmente haciendo uso de espectroscopia de fluorescencia se determino el rendimiento cuántico de fluorescencia con valores entre el 5 % y un máximo de 70% , las propiedades mencionadas anteriormente posteriormente se relacionaran con la evaluación de la capacidad fotocatalítica.

En la caracterización de las propiedades de superficie se utilizaron diferentes técnicas de análisis, dentro de estas al estimar la cristalinidad de los PCs obtenidos, se hizo uso de difracción de rayos X (DRX) encontrando en los difractogramas ensanchamiento de los picos que es característico para nanocristales, y posteriormente a haciendo uso de la ecuación de Scherrer determinar un tamaño aproximado. Adicionalmente se realizó un análisis por microscopia electrónica de transmisión (TEM) que permitió corroborar el tamaño promedio de los fotocatalizadores, así como su dispersión para posteriormente generar un estudio comparativo con las otras técnicas utilizadas que miden este parámetro.

Como parte de la caracterización de las propiedades de superficie de los fotocatalizadores, se hizo uso de espectroscopia infrarroja (FT-IR) con lo cual fue posible evaluar el tipo de coordinación del ácido oleico sobre la superficie de los PCs, encontrando que en la mayoría es de tipo bidentada. Como parte complementaria a la evaluación de las propiedades en los puntos cuánticos, se hizo uso de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (RMN-H) y de espectroscopia de difusión ordenada (DOSY) lo cual permite determinar los desplazamientos químicos del agente coordinante (ácido oleico) y con esto evidenciar su estabilidad, al estar interactuando sobre la superficie de los PCs y el tamaño del núcleo/capa con el ligando coordinado.

Una vez caracterizadas las principales propiedades ópticas y de superficie de los puntos cuánticos, se evaluó su actividad fotocatalítica, haciendo uso de la luz visible y de las propiedades de cada fotocatalizador según las condiciones del proceso de síntesis, por variación de tamaño y proporción de capa para degradar el 2,4 dinitrofenol. Las condiciones utilizadas en la degradación consistieron en un sistema cerrado sin calentamiento, a un pH de 7 con agitación continua, la fuente de radiación utilizada fue una lámpara LED con una potencia de 50W a una longitud de onda mayor a 400 nm.

Al colocar cada punto cuántico (diferente tamaño y proporción de capa) se evaluó su actividad, logrando alcanzar un máximo de 80% de conversión del 2,4 dinitrofenol para el fotocatalizador con un tamaño de 3.0 nm y una capa de ZnS en un periodo de tiempo de 20 minutos. Al comparar los 4 fotocatalizadores restantes y basados en los resultados de caracterización de las propiedades ópticas y de superficie, se observa que aquellos fotocatalizadores con menor tamaño o una mayor proporción de capa de ZnS presentan los rendimientos de conversión más bajos (<10%).

Respecto a la capa de ZnS, el fotocatalizador sintetizado con solo el núcleo, tiene el mayor número de defectos superficiales, siendo esto identificado a través del menor rendimiento cuántico de fluorescencia y la más baja capacidad de transformación del contaminante (<5%). Para aquellos PCs con capa mayor cantidad de ZnS (2 capas) se encuentra un alto

confinamiento de los electrones y huecos en el núcleo, sin llegar a interactuar con el medio de reacción manera eficiente, alcanzando valores de conversión bajos, baja formación de especies oxidantes y de interacción superficial para generar foto-oxidación del 2,4 DNP.

Como parte de la evaluación fotocatalítica se detectó la formación de 2 especies oxidantes, el radical hidroxilo (OH^\cdot) y el radical anión superóxido (O_2^\cdot), presentes en procesos de oxidación avanzada, y responsables en mayor parte de la actividad fotocatalítica de los PCs con el 2,4 DNP.

Finalmente como medio para analizar como influyen las condiciones del medio de reacción en el proceso fotocatalítico, se evaluaron el número de ciclos y la detección de los productos de la degradación del 2,4-DNP basados en el uso del fotocatalizador con mayor actividad, encontrando un total de 5 ciclos catalíticos antes de descender su capacidad de conversión de un 80% hasta un 20%, observando pérdida de sus propiedades ópticas como parte de los procesos de desestabilización de la superficie. Respecto a los productos de la degradación detectados a través de espectrometría de masas y cromatografía de gases, se identifican de manera parcial algunas señales relacionadas con el agente coordinante (ácido oleico), así como algunas de tipo aromático, sin embargo no es posible establecer de manera absoluta la identidad de estas sustancias teniendo presente la cantidad de intermediarios, así como el tiempo de vida en el medio de reacción y las posibles variaciones de su concentración.

Los resultados logrados durante esta investigación presentan un estudio de la evaluación de las propiedades fotocatalíticas respecto al uso de nano materiales como medio alternativo a los fotocatalizadores en bulk, enfocados en aplicaciones que permitan transformar sustancias contaminantes empleando recursos disponibles en el medio, teniendo en cuenta que la mayoría de fotocatalizadores requieren de condiciones especiales como: uso de luz ultravioleta, optimización de superficie, reactores que incrementen el aprovechamiento de la luz y adicionalmente presentan tiempos de conversión mucho mayores siendo sus procesos fotocatalíticos menos eficientes al

compararlos con los puntos cuánticos de CdSe/ZnS que hacen uso mas eficiente de la luz siendo del espectro visible, no requieren optimización de la superficie, así como tampoco reactores que optimicen el aprovechamiento de la radiación incidente, evidenciado en una actividad catalítica mayor al transformar sustancias contaminantes como el 2,4-DNP.

Palabras claves: Puntos cuánticos, fotocatálisis, conversión fotocatalítica, fluorescencia, órgano persistentes, especies oxidantes.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos órgano persistentes son materiales altamente contaminantes que afectan de manera considerable la salud de las personas, adicionalmente esta clase de materiales generan efectos nocivos en el ambiente, debido a los diferentes niveles de retención por parte de los recursos (agua, aire y tierra) que entran en contacto, así como los organismos que puedan llegar a estar expuestos. Las sustancias órgano persistentes² son de origen artificial por acción de los seres humanos sobre el medio ambiente, se caracterizan por una alta estabilidad química, siendo materiales resistentes a la descomposición fotoquímica, bioquímica, y química, al estar formadas por sistemas aromáticos, alifáticos halogenados y moléculas con otros grupos como el nitro y algunos oxigenados. Esta clase de materiales no se forman de manera espontánea en la naturaleza, en cambio si son generadas por las actividades humanas al hacer parte del proceso de producción directamente o indirectamente por el uso de productos como los herbicidas, plaguicidas, tintas y plásticos entre otros.

La problemática de esta clase de materiales se basa en que al no formar parte de las sustancias producidas por diversos procesos naturales, no es posible que se asimilen o se creen fácilmente sistemas que permitan su degradación, por lo cual quedan retenidos o generan daños al metabolizarse parcialmente, un ejemplo de esto son los órgano clorados, que presentan poca solubilidad en el agua y una alta tendencia a ser disueltos por sistemas apolares, acumulándose en tejido adiposo, sin descomponerse, teniendo presente que los sistemas biológicos no son capaces de romper enlaces cloro carbono.

El 2,4 dinitrofenol es un sólido cristalino de color amarillo, de carácter polar (solubilidad en agua 300mg/L), su impacto se ha estudiado en diferentes investigaciones³, encontrando que esta molécula se forma fácilmente de los gases de combustión de vehículos al emplear

moléculas orgánicas, algunas de las cuales son de carácter aromático y por la alta temperatura en la que funcionan (300 a 400 °C) se generan óxidos de nitrógeno, estos se combinan generando moléculas tóxicas como el 2,4 DNP entre otros productos nitrogenados. De igual manera se forma como subproducto de la preparación de herbicidas y plaguicidas, teniendo en cuenta que la dosis letal del 2,4 DNP está en 20mg/kg en humanos y en otras especies se encuentra en un intervalo entre 2 a 10 mg/kg. Su acción en el organismo está basada en funcionar como un desacoplador de los electrones que intervienen en la formación de ATP durante la fosforilación oxidativa⁴, lo que conlleva a la reducción en la producción de energía y en un nivel de concentración de contaminante muy alto a la muerte.

Actualmente esta clase de moléculas presentan una grave problemática, ya que la necesidad de abastecimiento mundial de alimentos y el uso intensivo de plaguicidas e insecticidas que contienen este material hace que se encuentre con mayor frecuencia como un contaminante del agua, si mencionar la formación por parte de los vehículos que emplean combustibles derivados del petróleo para sus motores. El tratamiento y descomposición de esta clase de contaminante es difícil, en condiciones ideales se logra un 90% de transformación en periodos de tiempo de 90 a 270 minutos, empleando diferentes fotocatalizadores y luz ultravioleta, por lo cual surge la necesidad de emplear métodos más eficientes y que hagan uso de los recursos naturales como el aire, agua donde se encuentra disuelto el contaminante y luz visible en la medida de lo posible, logrando su conversión a materiales con menor grado de contaminación o que puedan ser llevados hasta la mineralización para que se reduzca su impacto en el medio ambiente.

La mayoría de los estudios de fotocatalizadores para la descomposición de materiales contaminantes que hacen uso de la luz visible, siguen empleando dióxido de titanio (TiO₂) modificando parcialmente su estructura o asociándolo con otros materiales que permitan mejorar transferencia de electrones interfacial, haciendo uso de colorantes orgánicos entre

otros métodos foto sensibilizar la superficie y así permitir haciendo uso del espectro visible la mineralización de contaminantes. Sin embargo estos procesos presentan inestabilidad y una pérdida de actividad a corto plazo. Además, desde el punto de vista del uso de la luz solar, se han desarrollado nuevos fotocatalizadores que aprovechan el espectro visible como el orto-fosfato de plata (Ag_3PO_4) y el vanadato de bismuto BiVO_4 en fotocatalizadores en bulk aunque pueden llegar a generar especies oxidantes sus rendimientos y estabilidad es baja.

Los aspectos donde se observa mayor debilidad y que hace que su aplicación sea limitada, son la foto corrosión espontánea y la foto descomposición bajo irradiación del Ag_3PO_4 siendo sensible a la luz al igual que muchas sales de plata, que fácilmente lo vuelven inactivo, siendo el principal obstáculo para aplicaciones prácticas. De igual manera la estructura y propiedades fotocatalíticas de BiVO_4 tienden a generar recombinación acelerada de los pares electrón-hueco, volviéndolo poco práctico para emplearlo directamente en fotocatálisis.

Por otro lado los puntos cuánticos son nano materiales que debido a su composición y estructura presentan propiedades especiales a nivel óptico y electrónico, diferenciadas respecto a materiales de igual composición a granel. Dentro de estas propiedades tienen como principal ventaja, mejorar la eficiencia respecto a los tiempos de reacción al tener mayor área superficial, ya que su tamaño se encuentra entre 2 a 10 nm, permitiendo reducir la recombinación superficial de los pares electrones-hueco que traduce en una mayor probabilidad de formación de especies oxidantes o de su interacción con otras moléculas presentes en el medio.

Adicionalmente los puntos cuánticos a diferencia de la mayoría de materiales encaminados a generar procesos fotocatalíticos pueden funcionar en el espectro visible de manera estable, al modular su tamaño mediante la síntesis, lo que permite modificar el bandgap y

con esto la longitud máxima de absorción ubicándola en diferentes regiones del espectro electromagnético.

Actualmente las aplicaciones de los puntos cuánticos, están encaminadas a dos grandes campos: a nivel fotocatalítico la síntesis orgánica⁵, la producción de hidrogeno, y asociado a otros materiales para degradar contaminantes y en ingeniería al diseño de sistemas para la producción de energía a través de celdas fotovoltaicas. Teniendo en cuenta la alta capacidad de materiales como el CdSe para generar enlaces carbono-carbono, entre otros procesos foto redox resulta muy interesante su aplicación en la obtención de nuevas moléculas o como alternativa eficiente a rutas de síntesis antiguas. A nivel de tratamiento y descomposición de contaminantes⁵, los puntos cuánticos generalmente se encuentran asociados a otros fotocatalizadores siendo un sensibilizador.

La producción de hidrogeno⁵ es otro de los aspectos mas llamativos de los puntos cuánticos, ya que estos permiten a través de diferentes reacciones redox, lograr generar hidrogeno gaseoso haciendo uso de la luz visible y diferentes sistemas acuosos.

Respecto a la producción de celdas fotovoltaicas⁵, los punto cuánticos permiten una mayor eficiencia de conversión y aprovechamiento de los fotones, para convertirlos en corriente eléctrica, siendo un medio de creciente de interés para solventar la baja capacidad de los paneles que emplean como semiconductor el silicio, teniendo presente que los puntos cuánticos poseen una alta capacidad de absorción de fotones del medio (coeficiente de extinción molar >50000).

Según lo anterior se puede evidenciar un uso limitado de fotocatalizadores a granel en el espectro visible, teniendo en cuenta los pocos materiales que pueden funcionar en esta región del espectro electromagnético, además de su baja estabilidad, especialmente cuando son orientados a procesos de degradación de materiales contaminantes,

posibilitando este campo de investigación a materiales mas estables y eficientes como los puntos cuánticos.

Sin embargo el interés por el uso de puntos cuánticos en aplicaciones fotocatalíticas, hacia la mineralización de órgano persistentes actualmente se encuentra limitado, especialmente al emplearlo de manera independiente de otros fotocatalizadores.

OBJETIVO GENERAL

- Evaluar el efecto fotocatalítico de los puntos cuánticos CdSe/ZnS al degradar el compuesto órgano persistente 2,4 dinitrofenol empleando luz visible

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener puntos cuánticos con alta capacidad de absorción de fotones y con capacidad para generar especies oxidantes
- Sintetizar diferentes puntos cuánticos y comparar su eficiencia fotocatalítica al degradar el 2,4 DNP
- Evaluar las propiedades ópticas y de superficie de los puntos cuánticos obtenidos a través de diferentes técnicas (espectroscopia de fluorescencia, UV-Visible, FT-IR, DRX).
- Evaluar la estabilidad de los puntos cuánticos al degradar el 2,4 DNP a través de su fluorescencia.

MARCO REFERENCIAL

1.1 Degradación de órgano persistentes

La degradación de materiales contaminantes en especial de moléculas órgano persistentes es una problemática creciente y generalizada en el mundo, tradicionalmente se han utilizado diferentes procesos de oxidación avanzada⁶, que transformen estos materiales en otros menos nocivos o en el mejor de los casos que generen su mineralización (transformarlos en dióxido de carbono y agua). Dentro de los procesos de oxidación avanzada podemos mencionar la reacción de Fenton⁷, la cual fue propuesta en el año 1894 por Henry Fenton⁸ para generar radicales hidroxilo (OH^\cdot), estos tienen como característica una alta capacidad oxidante (2,8 eV). Para realizar esta reacción se hace uso de peróxido de hidrogeno y un catalizador generalmente formado por iones de hierro (Fe^{+2}), a pH inferior a 3, lo que evita la formación de hidróxidos y la precipitación del catalizador, una variante de la anterior reacción corresponde a la denominada Photo Fenton que hace uso de la radiación ultravioleta, con lo cual se optimiza el uso de los reactivos al formar mayor número de radicales y con esto la descomposición de material contaminante⁹.

Otra de las sustancias mas empleadas es el ozono¹⁰, esta molécula es un gas irritante utilizado como agente oxidante, es uno de los mas conocidos y antiguos dentro de los procesos de oxidación avanzada, generalmente se forma del oxigeno molecular expuesto a una descarga eléctrica, teniendo especial cuidado que no contenga nitrógeno gaseoso para evitar formación de óxidos, el ozono formado es burbujeado a través de una solución del contaminante, interactuando con su estructura y degradándolo progresivamente. En la mayoría de los casos el ozono no reacciona con el contaminante de manera directa, sino

que su acción se basa en la presencia de otras moléculas como el agua para generar especies oxidantes. Adicionalmente se han reportado investigaciones¹⁰ en la que se observa un mayor efecto al emplear peróxido de hidrogeno en conjunto con el ozono, generando tiempo de conversión mucho menores y logrando mineralización de gran cantidad de contaminantes.

Dentro de los procesos de oxidación avanzada otra técnica que es posible emplear consisten en la oxidación electroquímica¹¹, esta hace uso de 2 electrodos (inertes) y una corriente eléctrica que genera especies oxidantes con el agua, una vez formadas atacan al compuesto órgano persistente hasta descomponerlo progresivamente, es una de las técnicas menos nocivas para el ambiente al no hacer uso de metales que generen contaminación, y emplear de manera eficiente recursos del medio, sin embargo el costo de operación es elevado, además del tiempo extenso de conversión.

Finalmente haciendo uso de diferentes técnicas instrumentales desarrolladas en las ultimas décadas (microscopia electrónica de transmisión y barrido, espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X), han permitido la caracterización y optimización de materiales semiconductores¹², como parte de las sustancias mas usadas en técnicas de oxidación avanzada, al mostrar mayores rendimientos costo beneficio, y un uso mas eficiente de los recursos disponibles en el medio ambiente, estos materiales forman una nueva categoría conocida como fotocatalizadores¹³, que tienen como característica principal hacer uso de la luz (UV o visible) para promover reacciones redox y en escala nanometrica muestran un comportamiento diferente a los materiales a granel potencializando sus características en diversas aplicaciones.

Los puntos cuánticos de CdSe/ZnS son nano materiales con propiedades ópticas diferenciadas (coeficiente de extinción molar elevado, fluorescencia, alto rendimiento cuántico de fluorescencia) por lo cual pueden ser empleados como fotocatalizadores, al hacer uso de la luz visible y ser capaz de crear especies oxidantes que permitan la conversión de materiales contaminantes. Aunque existen muchos tipos de punto cuánticos,

respecto a su composición núcleo/capa y al ligando que los conforma, los PCs formados por un núcleo CdSe presentan un rendimiento significativo en las propiedades mencionadas anteriormente.

Respecto a la capa de ZnS le otorga estabilidad al núcleo, haciendo una barrera que estabiliza y protege del medio externo, reduciendo los posibles defectos a causa de la oxidación o contaminación por agentes externos, de igual forma que lo hace el ligando siendo utilizado ácido oleico, que reduce la energía asociada a la superficie y evita que lleguen a aglomerarse.

Sin embargo a pesar de poseer estas características, existen pocos estudios¹⁴ en los cuales se utilicen de manera exclusiva con este propósito, siendo asociados a otros sistemas de degradación de materiales contaminantes. Lo anterior se debe a que la mayoría de investigaciones de muchos fotocatalizadores encaminados a la degradación de órgano persistentes esta centrada en materiales tipo bulk, lo cual supone una fabricación escalada mucho mas simple, aunque no necesariamente mas eficiente, adicionalmente se observa que la investigación en fotocatálisis con nano materiales aun se encuentra en desarrollo teniendo en cuenta los pocos reportes encontrados con esta finalidad. Dentro de las investigaciones publicadas de PCs, estos generalmente se vinculan a otros fotocatalizadores como el dióxido de titanio (TiO_2)¹⁵, este material es uno de los mas estudiados y utilizados en el mundo, mostrando como ventajas su bajo costo y amplia disponibilidad y como limitantes su zona de trabajo confinada en la región ultravioleta, lo cual reduce su rango de eficiencia para emplearse directamente en el ambiente, teniendo en cuenta que menos del 10% de la luz solar posee a esta clase de radiación¹⁶. Por lo cual se hace uso de los puntos cuánticos como agente de dopaje, buscando incrementar el aprovechamiento de fotones que provengan de la luz visible, mejorando los procesos de absorción lumínica, al poseer un alto coeficiente de extinción molar y permitir generar un mayor número de especies oxidantes.

El tipo de fotocátalisis con puntos cuánticos puede ser de tipo heterogéneo u homogéneo dependiendo del tipo de ligando empleado, esto se logra por la funcionalización de la superficie del punto cuántico al colocar un agente coordinante apolar que permita separar fácilmente los PCs del medio, siendo generalmente polar (H_2O). También existen investigaciones que emplean PCs hidrofílicos usando ligandos polares, pero estos se encuentran soportados en una fase inerte como polímero o sílice que permita separarlos del medio de reacción.

En la figura 1 se muestra un posible mecanismo¹⁷ para la degradación fotocatalítica de un contaminante empleando PCs, teniendo en cuenta que la elucidación completa del proceso fotocatalítico para los puntos cuánticos no está establecida de manera formal,¹⁸ por lo cual se conocen solo algunos pasos evidenciados de manera análoga en la fotocátalisis de semiconductores tipo bulk. Dentro de estos se identifica la formación de especies oxidantes por la transferencia de carga de la superficie del punto hacia el medio y su interacción con moléculas cercanas (agua, oxígeno disuelto, contaminante entre otras) una vez han sido excitados y superado la banda prohibida los electrones.

En los PCs se emplea luz visible evitando el uso de radiación UV para generar transiciones electrónicas, lo que supone una reducción de costos, adicionalmente se observa una vez que ocurre la separación de carga por rompimiento del excitón, que los electrones promovidos desde la banda de conducción dan lugar a la formación del radical superóxido (O^-), y por parte de los huecos (h^+) en la banda de valencia la formación del radical hidroxilo (OH^\cdot), esta especie es fundamental teniendo en cuenta que en muchas investigaciones se reconoce como la responsable de mineralizar los orgánicos persistentes, sin embargo también existen reportes donde el radical superóxido es capaz de mineralizar materiales orgánicos persistentes.

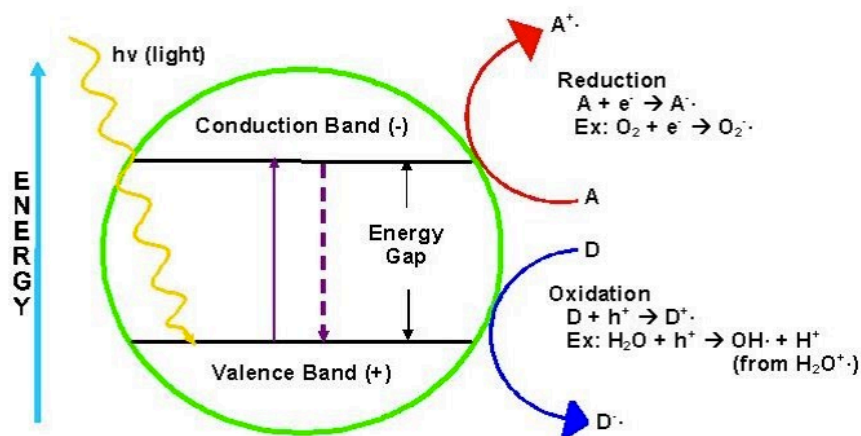


Figura 1. Mecanismo de reacción de las bandas de energía de un semiconductor en procesos de oxidación-reducción

1.2 Efectos del 2,4 DNP en la salud

Existen gran cantidad de moléculas nocivas para el medio ambiente que a lo largo de la historia se han empleado en la industria civil y militar, el 2,4 DNP es un solido amarillo cristalino, tiene un punto de fusión de 108°C y de ebullición de 113°C. Su aparición historia surge debido a la gran proporción en la que se utilizo durante la primera guerra mundial cuando el ejercito francés lo usaba como explosivo, pero debido a los efectos negativos en la salud de quienes estaban expuestos desde su fabricación hasta su utilización hizo que entrara rápidamente en desuso. Las aplicaciones civiles de este material van orientadas a preservar maderas, fabricación de tintes, herbicidas y plaguicidas entre otros.

En el año 1933 Maurice Tainter de la universidad de Stanford estudio los efectos de esta sustancia en el organismo, encontrando que en humanos bajo cierta concentración y manejado en dosis controladas, el 2,4 DNP genera perdida acelerada de peso¹⁹, lo que hizo comercializarla rápidamente como un medicamento para reducir problemas de salud como la obesidad sin ningún tipo de restricción para el publico, lo anterior derivo en la muerte de

varias personas que por acción de dosis simultaneas se veían afectadas por un envenenamiento agudo²⁰, lo que posteriormente llevo a retirar esta sustancia del mercado y prohibirla en todo el mundo para este propósito.

El mecanismo de acción del 2,4 DNP sobre el organismo esta basado en la reducción de la formación de enlaces fosfato de alta energía en el interior de las mitocondrias, mientras simultáneamente incrementa el consumo de oxígeno, lo anterior se ha relacionado como la inhibición de parte de los procesos de la fosforilación oxidativa²¹. El DNP bloquea la producción de energía en la formación del ATP mitocondrial al influir en la absorción de moléculas de fosfato inorgánico evitando que sean utilizadas para generar energía en las células, de igual forma actúa a nivel de los cloroplastos en las plantas inhibiendo la fosforilacion para la formación ATP, lo cual hace que el 2,4 DNP sea una sustancia muy peligrosa para el ambiente teniendo en cuenta que actúa de manera eficiente sobre los sistemas biológicos afectando plantas y animales.

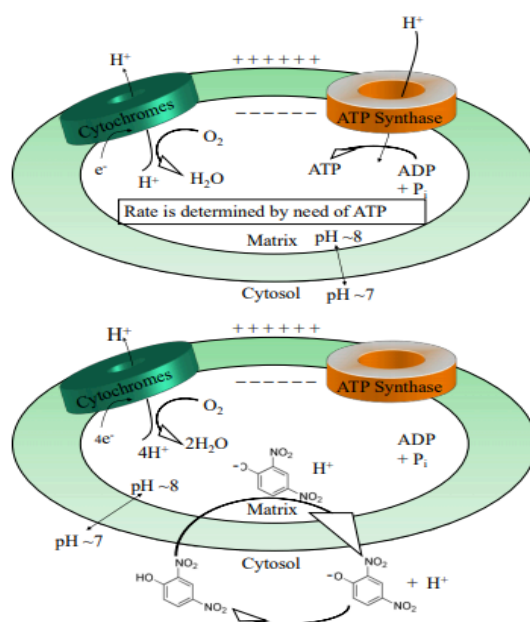


Figura 2. Mecanismo de acción del 2,4 DNP a nivel celular como desacoplador de protones

Cuando un organismo esta expuesto a bajas concentraciones del 2,4 DNP, los estudios disponibles indican que el 2,4-DNP es metabolizado por la microflora intestinal y llevado hasta una reducción secuencial del grupo nitro a través de la enzima nitroreductasa para formar 2-amino-4-nitrofenol y 4-amino-2-nitrofenol y 2,4-diaminofenol, estas sustancias son finalmente excretadas a través de la orina²², el número de estudios y publicaciones respecto al efecto de esta sustancia en organismos vivos y los daños metabólicos que generan son limitados, la mayoría de los efectos reportados corresponden a estudios posteriores a su deceso.

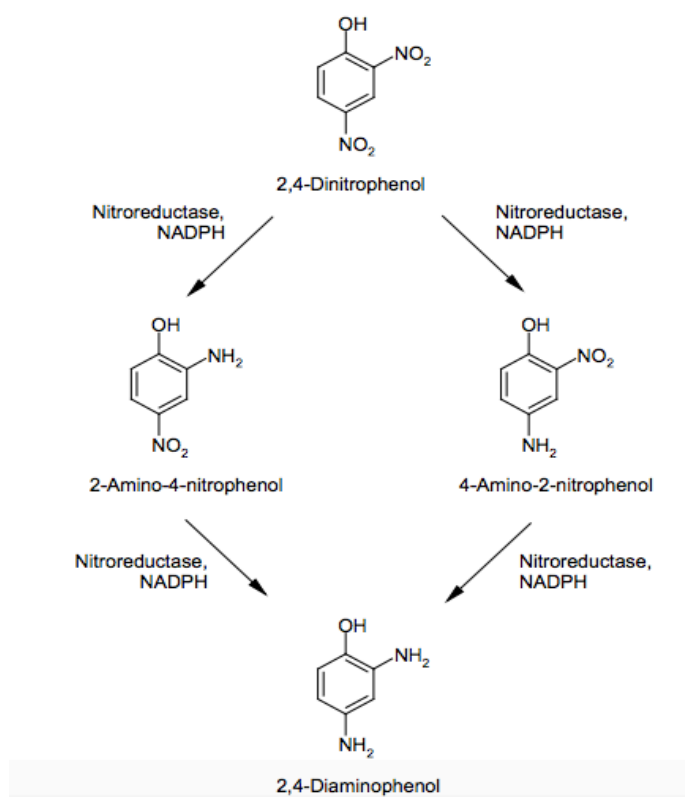


Figura 3. Mecanismos de reducción del 2,4 DNP en el organismo

1.3 Fotocatálisis y mineralización de sustancias órgano persistentes

La fotocatalisis heterogénea²³ es una área basada en el uso de materiales semiconductores que por efecto de la radiación ultravioleta o visible, son capaces de promover procesos de oxidación-reducción de diferentes moléculas nocivas para el medio ambiente, las reacciones que pueden llegar a generarse son de naturaleza variada, logrando oxidación parcial o total, de contaminantes²⁴. Las principales áreas de aplicación de esta tecnología esta situada en operaciones de producción de combustibles, síntesis orgánica, y la descontaminación de recursos ambientales, teniendo en cuenta que forma parte de los procesos de oxidación avanzada en purificación del aire y el agua. La fotocatalisis heterogénea puede realizarse en diferentes fases: gaseosa, líquida orgánica o disoluciones acuosas²⁵.

De manera general se establece una secuencia de pasos que se desarrollan durante el proceso fotocatalítico:

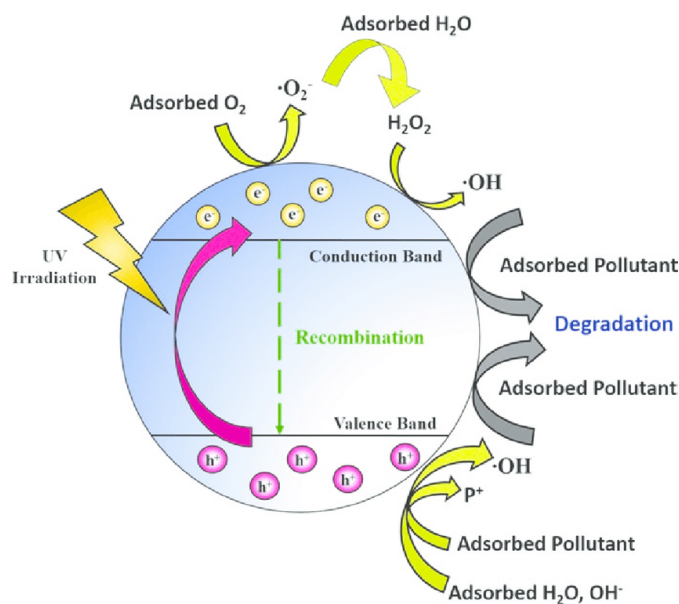


Figura 4. Esquema general de un fotocatalizador para formar especies oxidantes y transformar un contaminante

- 1) Adsorción y desorción del agente contaminante y el agua sobre la superficie del fotocatalizador
- 2) Exposición a la fuente de radiación ultravioleta o visible
- 3) Transiciones electrónicas desde la banda de valencia a la banda de conducción
- 4) Formación de pares de electrones-hueco
- 5) Movilidad de la carga hacia la superficie del fotocatalizador por rompimiento de interacción electrostática del par electrón hueco
- 6) Procesos de recombinación de pares electrones-hueco
- 7) Formación de especies oxidantes por parte de electrones (anión superóxido, peróxido de hidrógeno, radicales hidroxilo²⁵) y radicales hidroxilo por parte de los huecos ubicados en la banda de valencia.
- 8) Reacción de las especies oxidantes con la dispersión del agente contaminante para su conversión y mineralización.

Los primeros estudios sobre procesos fotocatalíticos se desarrollaron en la década de los 80 por parte de diferentes investigadores como Fujishima y Honda²⁶ empleando el dióxido de titanio (TiO_2) y logrando producir hidrógeno por efecto de la exposición de este fotocatalizador a la luz ultravioleta al interactuar con agua con bajo rendimiento. El descubrimiento mencionado anteriormente fue el punto de partida en muchos centros de investigación para la búsqueda intensiva de otros materiales con este comportamiento, teniendo en cuenta que al compararlo con otros procesos de la época tiene un bajo costo y requiere de pocos recursos para su funcionamiento, lo que hace que no necesite de infraestructura compleja, sin embargo las reacciones con este material presentan bajos rendimientos en la aplicación mencionada, y para la década de los 80 los fotocatalizadores tenían un desarrollo limitado.

Las principales limitaciones de la mayoría de fotocatalizadores en bulk se basa en la necesidad de utilizar luz ultravioleta²⁷, esto se debe a la naturaleza de su estructura y específicamente a la denominada banda prohibida (bandgap), que es característica intrínseca

de cada fotocatalizador, y que energéticamente es una región que se encuentra intermedia entre las bandas de valencia y de conducción según lo representa el siguiente grafico:

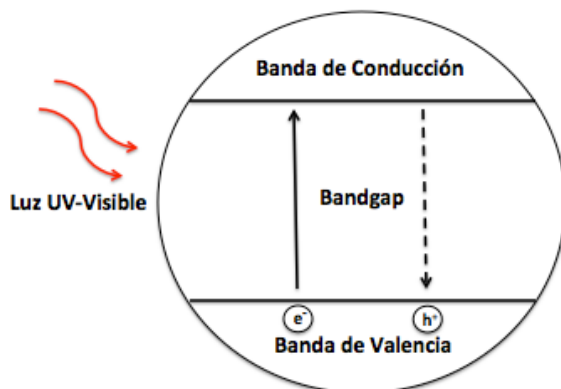


Figura 5. Esquema general de un semiconductor y sus distribución de sus bandas de energía

La banda prohibida es una brecha energética que diferencia a los semiconductores de otros materiales como los conductores y aislantes, y que permite que si se aporta energía suficiente a los electrones de la banda de valencia se exciten y puedan superar la energía de banda prohibida y para promoverse a la banda de conducción, por lo cual define la región del espectro electromagnético donde podrá ser utilizados. Para los fotocatalizadores que trabajan en el ultravioleta cercano el valor de la banda prohibida se encuentra aproximadamente entre energía iguales o superiores a 3.1 eV. Una vez los electrones son promovidos a la banda de conducción estos dejan una región vacía que genera lo denominado hueco (h^+) en la banda de valencia, este hueco mantiene ligado al electrón mediante una interacción electrostática, la anterior interacción da origen a una cuasipartícula denominada exciton, y posterior a su formación se genera un proceso de relajación en la cual el electrón se recombina con el hueco generado, emitiendo energía de no radiativa (calor)²⁸.

Sin embargo los procesos anteriores no son suficientes para llegar a generar reacciones redox a través de los pares hueco-electrón del fotocatalizador, ya que los electrones deben

ser capaces de romper su interacción con los huecos formados y migrar hacia la superficie para generar procesos de oxidación o transferirse al medio (electrones), las limitantes a superar de las reacciones fotocatalíticas se encuentran influenciadas por diversos fenómenos internos y externos, a nivel interno esta relacionada con la estructura e imperfecciones del fotocatalizador, ya que la síntesis determina gran parte de su comportamiento en la aplicación a la que vaya orientado y a nivel externo el medio y sus condiciones (pH, temperatura, agitación, fuente e intensidad de la radiación, diseño de reactor).

Algunas imperfecciones dan lugar a la formación de defectos como las trampas de electrones y huecos, éstas se originan por oxidación de la superficie del fotocatalizador, deformación de la red cristalina, creando regiones intermedias entre la banda de conducción y la banda de valencia que atrapan los electrones y reducen su migración superficial o incrementan su recombinación evitando que puedan ser transportadas al medio.

Los puntos cuánticos presentan de manera similar un comportamiento al que presentan los semiconductores tipo bulk, al tener procesos de excitación y relajación, llegando a formar pares electrón-hueco y posteriormente especies oxidantes con el medio (agua y oxígeno disuelto) si ocurre su ruptura, sin embargo al hablar de un sistema con una masa formada por unos pocos cientos a miles de átomos, un área superficial elevada, y un confinamiento de sus electrones generado por los estados discretos de energía de las bandas de valencia y de conducción, el carácter intermedio entre los materiales en bulk y las moléculas, evidencia que no se puede afirmar que su comportamiento o mecanismo de degradación sea completamente igual.

Dentro de los aspectos que diferencian y hacen complejo la elucidación del mecanismo fotocatalítico en puntos cuánticos, podemos mencionar la variación energética del

bandgap (banda prohibida) asociado a su tamaño, que prácticamente es constante en semiconductores tipo bulk, el área superficial alta que optimiza los procesos de transferencia de carga reduciendo los problemas de recombinación presentes en semiconductores a granel, y finalmente otros fenómenos asociados a la transferencia de carga en los niveles de energía discretos, que ocasionan características de tipo óptico como la fluorescencia, que no están presentes en semiconductores bulk aunque tengan la misma composición que posee el núcleo de los puntos cuánticos.

Teniendo en cuenta lo anterior, solo es posible tomar como referencia 4 de las principales etapas presentes en los mecanismos fotocatalíticos de semiconductores tipo bulk (excitación de los electrones para superar el bandgap, la formación de pares electrón-hueco, migración de cargas a la superficie, formación de especies oxidantes), siendo posible emplearlas como un medio de interpretación en los procesos de fotocatálisis con puntos cuánticos, teniendo presente las salvedades mencionadas anteriormente.

1.4 Importancia y estudio de los puntos cuánticos

Los nano materiales son un campo reciente de investigación que ha surgido como consecuencia del desarrollo de nuevas tecnologías, entre las cuales se pueden mencionar la microscopia electrónica de transmisión, de barrido y de fuerza atómica, siendo las herramientas que han permitido observar y manipular diversos materiales a una escala inferior a los 100 nm. La importancia de esta extensión en el área de la ciencia de los materiales conocida como nanotecnología²⁹ se basa en el aprovechamiento de diferentes materiales a una escala nanométrica y sus propiedades diferenciadas de los materiales a granel, como su reactividad, propiedades ópticas, electrónicas, química de superficie, encaminados hacia áreas como la medicina, ingeniería, tecnología entre otras. Dentro del desarrollo de esta clase de materiales los puntos cuánticos y las propiedades asociadas a su

tamaño han logrado un creciente interés en las ultimas décadas ampliando su campo de investigación y aplicaciones.

1.4.1 Desarrollo y características de los Puntos Cuánticos (PCs)

Los puntos cuánticos (PCs) son nanomateriales cristalinos con una escala de entre 2 a 10 nm, se forman de elementos de los grupos II-VI, III-V o IV-VI de la tabla periódica, se diferencian significativamente con materiales de la misma composición pero un tamaño mayor (granel) en su comportamiento electrónico y sus propiedades ópticas, debido al confinamiento de los electrones siendo menor su tamaño al radio del excitón de Bohr, esto se debe a estar formados por unos pocos cientos a miles de átomos, que obligan a los electrones a mantenerse recluidos en 3 dimensiones, limitando su movilidad³⁰.

Su historia y descubrimiento surge en la década de los 70 por el fisico ruso Alexei Ekimov del instituto Vavilov (Leningrado)³¹ sintetizando nanocristales de cloruro de cobre y seleniuro cadmio en vidrio fundido, observando fluorescencia y diversos colores al exponerlos a la luz.

Posteriormente los laboratorios Bell lograron sintetizar nano cristales, como una suspensión coloidal de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio, publicando sus resultados en el año 1983, a partir de esta época y especialmente a mediados de la década de los 90 se incrementaron las publicaciones sobre esta nueva clase de materiales, variando su composición, tamaño, solubilidad, y las diferentes aplicaciones actualmente situadas en energía solar, marcadores fluorescentes y semiconductores de monitores de alta resolución entre otros aspectos.

Los puntos cuánticos al tener un tamaño muy reducido presentan propiedades ópticas sobresalientes al compararlos con otro materiales, teniendo una relación directa con el tamaño de partícula que presentan³², un ejemplo de lo anterior es que aquellos puntos con diámetros bajos tienden a emitir hacia el azul (longitudes de onda menores a 500 nm) y

aquellos PCs con tamaños grandes cercanos a los 10 nm emiten hacia el rojo (longitudes de onda mayores a 500 nm), lo anterior se vincula con la síntesis y el tiempo de crecimiento de cada nano material, lo que permite modular su comportamiento óptico³³.

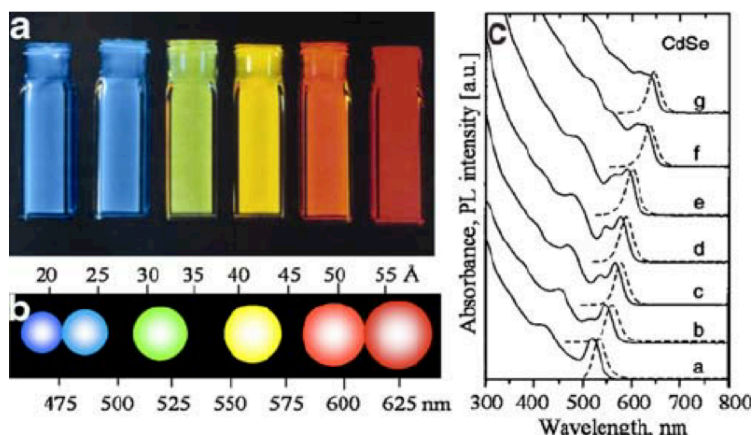


Figura 6. Puntos cuánticos y su espectro de emisión según el tamaño del núcleo

Entre las cualidades mas sobresalientes de los PCs se encuentran:

- Alto coeficiente de extinción molar ($>50000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
- Elevada fluorescencia
- Alta capacidad de absorción de fotones
- Estrecho espectro de emisión
- Elevada área superficial y reactividad
- Estabilidad fotoquímica
- Propiedades ópticas y electrónicas modificables a través de la síntesis
- Alto rendimiento cuántico

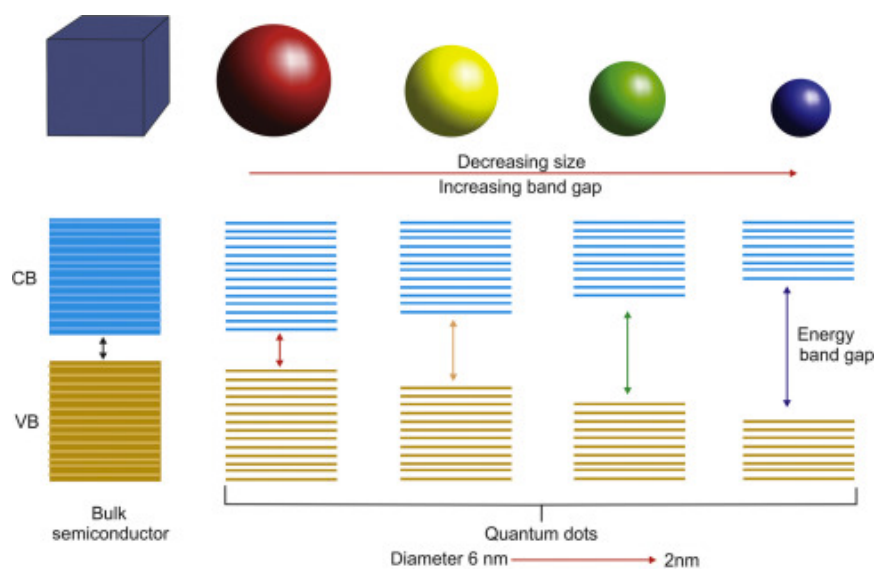


Figura 7. Comparativo bandas de energía de semiconductor en bulk (izquierda) y puntos cuánticos (derecha) con niveles semi discretos según el tamaño del núcleo.

1.4.2 Síntesis de PCs por el método de inyección caliente

Existen diferentes metodologías de síntesis para la formación de los puntos cuánticos³⁴ empleando sistemas que permitan la formación y crecimiento de nanocristales, generalmente se agrupan según la aplicación en dos grandes grupos: síntesis vía acuosa o síntesis en fase orgánica, la figura 8 y 9 muestra de manera esquemática el proceso general de síntesis coloidal por el método de inyección caliente^{35, 36} el cual se basa en la utilización de un sistema orgánico, siendo uno de los mas empleados a nivel de laboratorio (bajas cantidades) teniendo en cuenta la facilidad del proceso de síntesis³⁷ respecto al tiempo y precursores, rendimiento, reproducibilidad, costos de producción y en especial el poder conseguir propiedades ópticas y electrónicas con buenos rendimientos (pocas imperfecciones, alta cristalinidad, pocos defectos superficiales) que se requieren en aplicaciones como la fotocatalisis, por esta razón el trabajo experimental desarrollado en esta investigación, empleo esta ruta de síntesis³⁸.

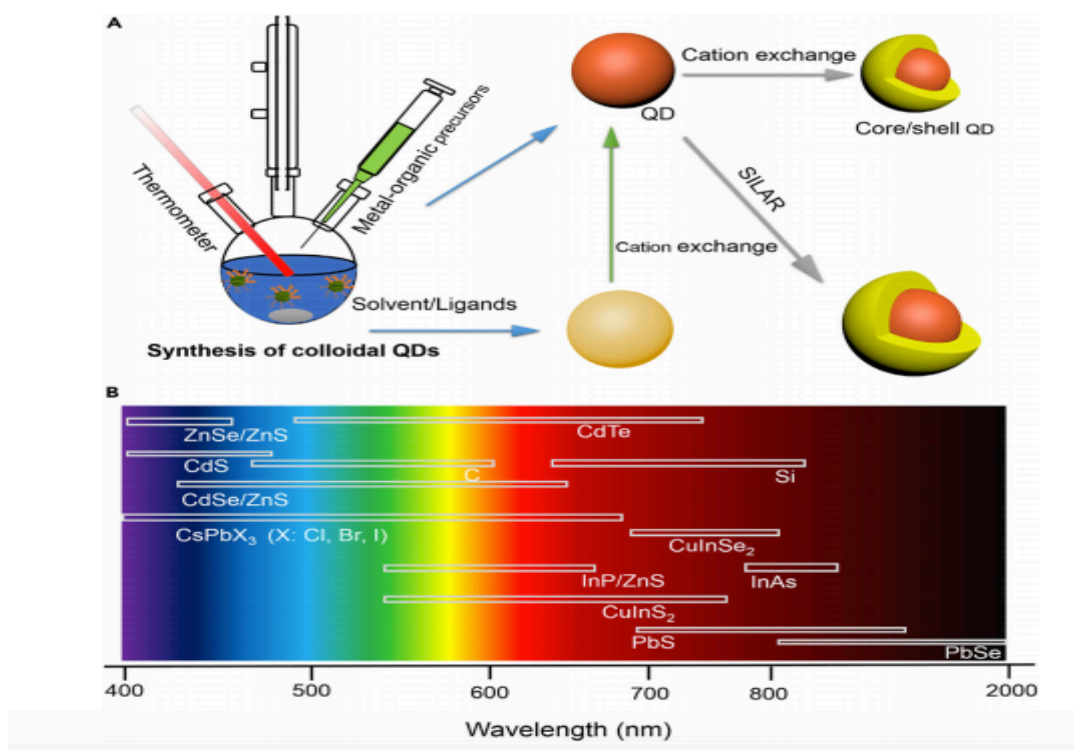


Figura 8. Síntesis de PCs a través de inyección caliente con diferentes tipos núcleos y la región del espectro electromagnético en la que absorben.

El proceso de crecimiento de los nanocristales en la síntesis de puntos cuánticos, ocurre según lo muestra la figura 9 en la cual se presentan las fases por las cuales ocurre inicialmente al colocar los precursores la formación de un monómero, posteriormente cuando aumenta la concentración ocurre la formación de los primeros núcleos, y una vez se alcanza un punto crítico en el cual la concentración llega a un máximo, los núcleos mas pequeños se fusionan con otros de mayor tamaño logrando así los nanocristales de puntos cuánticos. Lo anterior es dependiente no solo de la concentración de los precursores, sino adicionalmente de la temperatura y el tiempo de reacción, ya que la velocidad de formación de las etapas descritas en cada fase, pueden verse limitadas por estos factores, e

influenciar la cristalinidad, mono dispersión, rendimiento cuántico de fluorescencia, tamaño de núcleo entre otros aspectos.

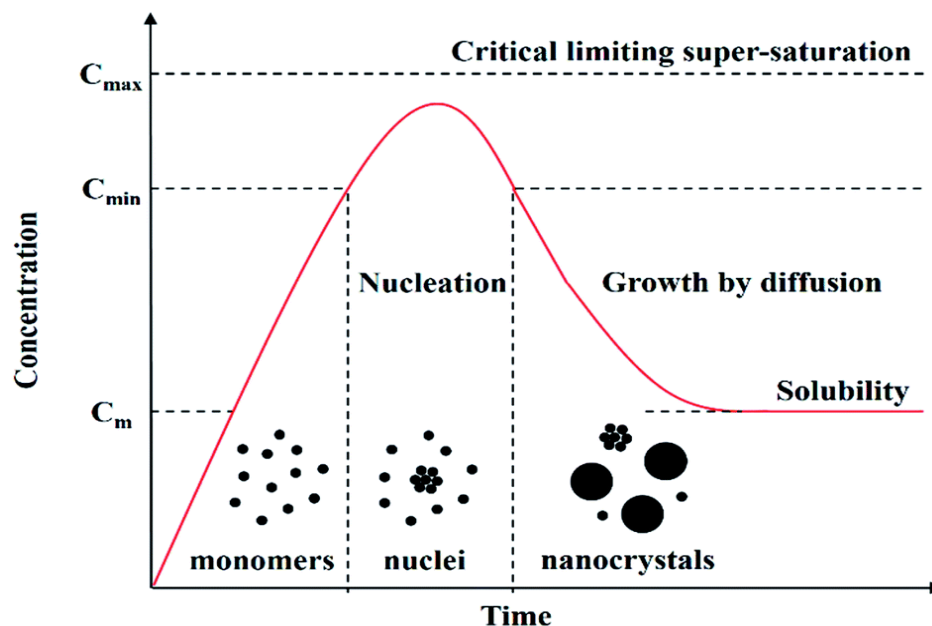


Figura 9. Curva en la cinética de crecimiento de PCs y la diferentes fases de formación

1.4.3 Síntesis coloidal en medio orgánico de CdSe/ZnS

La formación de PCs bajo un sistema orgánico³⁴ emplea como punto inicial y medio de reacción un solvente no coordinante de alto punto de ebullición, 1-octadeceno, esta molécula es estable en condiciones del ambiente y es posible llevarla a temperaturas por encima de los 250°C bajo atmosfera inerte sin descomponerse (oxidación), su uso permite que los precursores órgano metálicos puedan generar procesos de nucleación y crecimiento de los nano cristales y con esto se lleve acabo la formación de los PCs sin formar especies químicas adicionales que generen imperfecciones o reaccionen con los precursores degradándolos.

Una de las condiciones fundamentales para formar puntos cuánticos, sin que ocurra aglomeración y precipitación de los precursores es generar un rápido crecimiento del

núcleo adicionando los reactivos necesarios en un tiempo corto, teniendo en cuenta el uso de un recipiente de tamaño reducido y una alta temperatura, ya que la cinética de crecimiento depende de estos factores para alcanzar el umbral y la homogeneidad respecto a la mono dispersión del tamaño, a continuación se enuncian los principales intermediarios para la formación de los PCs según los mecanismos reportados.³⁹

1.4.3.1 Formación complejo Selenio-TOP

El primer paso para la formación de PCs consiste en la reducción del selenio por acción de una molécula de trioctilfosfina (TOP), la cual se encarga de donar un par de electrones para formar el anión de seleniuro (carga -2), esta reacción se da a partir del fósforo quien actúa como donante de electrones, posteriormente el anión formado deberá interactuar con el catión de cadmio con estado de oxidación +2, el complejo de selenio resultante es el representado en la figura 10.

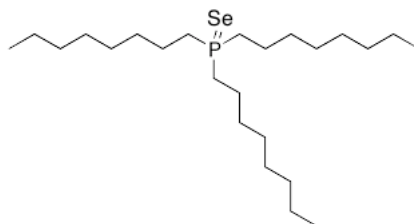


Figura 10. Complejo de trioctilfosfina (TOP) y selenio

1.4.3.2 Formación del complejo de Cadmio-Ácido oleico

La reacción de óxido de cadmio (CdO) con ácido oleico (OA) se realiza a una temperatura de 220°C, mediado por un solvente de alto punto de ebullición como el 1-octadeceno el cual genera un complejo de cadmio-ácido oleico como el mostrado en la figura 11, dando origen al catión Cd^{+2} .

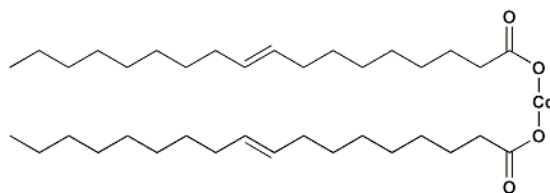


Figura 11. Complejo de ácido oleico-cadmio

1.4.3.3 Coordinación Se-TOP y Cd-Ácido Oleico

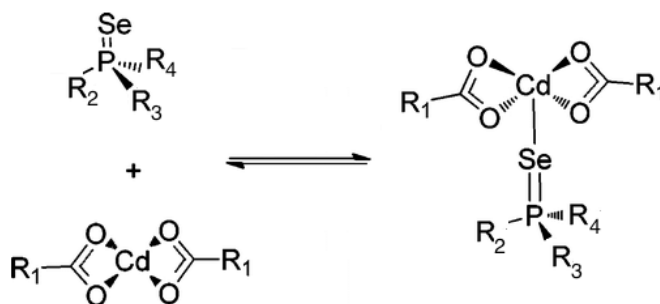


Figura 12. Mecanismo de reacción de los precursores de selenio-cadmio para la formación de nanocristales y para el posterior el crecimiento del núcleo de puntos cuánticos.

Como lo describe la figura 12, el catión cadmio (Cd^{+2}) es estabilizado a través de los 2 aniones carboxilato del ácido oleico, una vez se adiciona el complejo de selenio-TOP los electrones de seleniuro (complejo Se-TOP) son orientados hacia el catión de cadmio (Cd-ácido oleico), generando una interacción que permite la separación del cadmio del carboxilato desligándose progresivamente hasta quedar enlazado únicamente con el selenio, para que esto ocurra inicialmente un anión carboxilato ataca el fosforo a través del oxígeno rompiendo el doble enlace con el selenio, posteriormente el segundo carboxilato se fusiona con aquel que esta ligado al átomo de fosforo generando anhídrido oleico, desvinculando un átomo de oxígeno al quedar enlazado con el fosforo para generar oxido de trioctilfosfina (TOPO) y permitir finalmente la ruptura completa del enlace

fosforo selenio al transferir sus electrones al cadmio y quedar únicamente la interacción selenio-cadmio (CdSe) que formaran los primeros cristales en el proceso de nucleación.

1.4.4 Química superficial de los PCs

La química de superficies en nanopartículas es compleja⁴⁰ teniendo en cuenta que surgen diversas interacciones con el medio (gases del ambiente, moléculas de solvente, partículas de ligando cercanas) lo cual hace que al evaluar su comportamiento puedan entrar a participar diversos factores que influyan en sus características para una determinada aplicación. En los puntos cuánticos normalmente el agente estabilizante, se coordina con el núcleo/capa permitiendo generar su estabilización superficial, ya que esta es muy reactiva, por esta razón una de sus funciones más importantes está encaminada a crear un impedimento estérico que evita la aglomeración de partículas, reduciendo la energía asociada a su superficie.

Adicionalmente el agente coordinante puede otorgar cualidades que permitan o no la solubilidad de los PCs, las moléculas polares de cadena corta (por ejemplo ácido mercaptoacético) permiten dispersar los puntos cuánticos en agua en aplicaciones de bioimagen y marcadores fluorescentes, sin embargo se ha encontrado que los puntos cuánticos con mayor estabilidad y mejores propiedades ópticas son aquellos que utilizan moléculas orgánicas de cadena larga, ya que estas moléculas (ácido oleico, etilamina, óxido de trioctilfosfina) evitan reacciones a nivel superficial y es posible posteriormente intercambiarlas o hacerlas reaccionar con otras moléculas que otorguen solubilidad. En la siguiente imagen se aprecia la diversidad de ligandos que pueden estar asociados a la superficie de los PCs⁴¹.

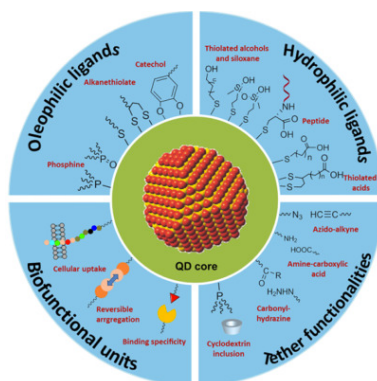


Figura 13. Estructura del núcleo de un punto cuántico y los diferentes ligandos asociados a la superficie para su funcionalización

1.4.4.1 Ligando asociados a los PCs

La mayoría de ligandos son moléculas orgánicas de cadena larga y diversidad de grupos funcionales (ácido carboxílico, aminas, amidas, sulfuros, compuesto con fósforo) que dependiendo de la aplicación y de las características del núcleo pueden servir de mejor manera para un determinado propósito. La mayoría de estos ligandos permiten estabilizar⁴⁰ y proteger gran parte de la integridad estructural del núcleo de los PCs, adicionalmente median las interacciones⁴² con otras sustancias del medio donde van hacer empleados generando interacciones hidrofóbicas o hidrofílicas, de igual forma establecen fuerzas débiles como puentes de hidrógeno, orientación de dipolos, y otras fuerza de repulsión y atracción molecular.

1.4.5 Estructura de los PCs de CdSe/ZnS

Los puntos cuánticos estructuralmente poseen 3 regiones fundamentales (figura 14) que permiten hacer funcionar de manera estable⁴³ la estructura, estas corresponden a: núcleo, capa y ligando. El **núcleo** es la zona fundamental responsable de las propiedades ópticas y electrónicas que diferencian a los puntos cuánticos de otros materiales tanto a nivel macro como a escala nanométrica, adicionalmente es donde se pueden evidenciar el

comportamiento otorgado según su composición, bandgap, defectos superficiales, tamaño, fluorescencia entre otros.

Adicionalmente puede poseer una cubierta que se conoce como **capa**, la mayoría de las síntesis reportadas la emplean para mejorar las cualidades del núcleo respecto a la reducción de defectos, estabilidad a largo plazo y reducción de efectos indeseables que puedan generar inestabilidad en los sistemas donde serán aplicados. Finalmente como ya fue mencionado anteriormente, el **ligando** se encarga de coordinarse a la superficie del núcleo/capa y reducir la energía asociada a ella evitando la aglomeración y precipitación, a través del impedimento estérico, así como permitir dispersar los puntos cuánticos en un solvente o medio definido (polar o apolar).

Uno de los principales efectos asociados a la síntesis en atmósfera oxigenada, al igual que a la exposición de los PCs al aire, humedad e irradiación es la formación de defectos a nivel de superficie que conllevan a la formación de trampas, estas son estados intermedios entre las bandas del semiconductor (valencia y conducción) que captan los electrones en sus procesos de excitación y relajación generando procesos no radiativos⁴⁴, se puede llegar a asociar por un reducido rendimiento cuántico de fluorescencia comparados con aquellos PCs pasivados superficialmente a través de la capa, y directamente por el apagamiento progresivo de la poca fluorescencia que puedan llegar a tener producto de la oxidación superficial del núcleo.

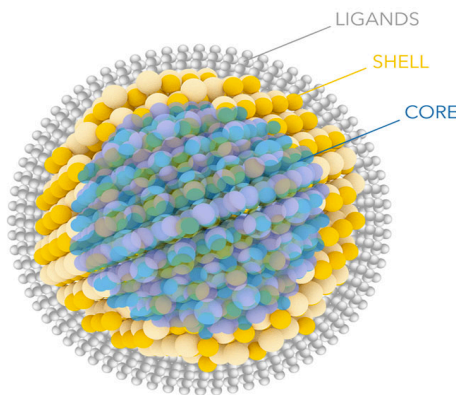


Figura 14. Estructura básica de un punto cuántico y la distribución de las regiones que lo conforman

Los materiales empleados como capa son generalmente semiconductores que dependiendo de la energía de banda prohibida (bandgap), dan origen a una clasificación que influirá en el comportamiento de cada punto cuántico. Las estructuras formadas núcleo/capa se categorizan como tipo I y tipo II⁴¹, los de tipo I corresponden a puntos cuánticos que poseen un núcleo con una energía de banda prohibida menor que la de la capa (por ejemplo el CdSe/ZnS), logrando mantener confinados el par electrón-hueco en el núcleo. La estructura tipo II el bandgap del núcleo respecto a la capa puede ser mayor o menor, en este caso los electrones y huecos pueden verse tanto en el núcleo como sobre la superficie de la capa. La energía de emisión radiativa generada por procesos de excitación y relajación, en los tipo I depende exclusivamente por la banda prohibida que tenga el núcleo, y que según el tamaño de cada PCs influiría en que región del espectro en el que emitirá fotones con una determinada energía, en comparación los de tipo II al variar la banda prohibida tanto en el núcleo como en la capa, la energía de los fotones dependerá de la brecha energética entre las bandas de valencia y conducción, siendo generalmente menor que la del núcleo o capa de manera independiente.

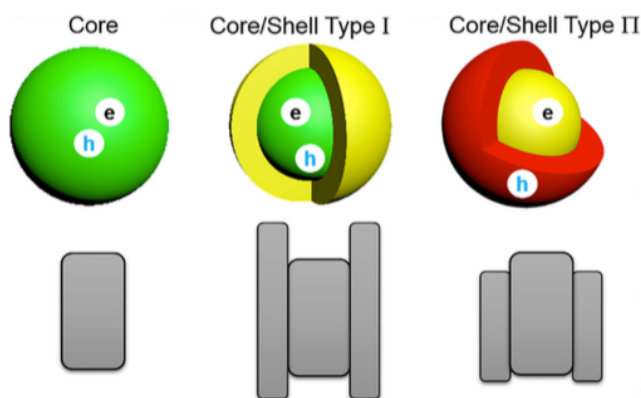


Figura 15. Clasificación de puntos cuánticos tipo core/shell según la disposición del núcleo-capa.

1.4.6 Distribución de bandas de energía en PCs

Los PCs son nano partículas inorgánicas semiconductoras con forma esférica en primera aproximación, tienen diámetros entre 2 y 10 nm (correspondiente a cientos o miles de átomos), desde la perspectiva química los puntos cuánticos pueden ser considerados como una gran molécula; desde la perspectiva de la física del estado sólido, ellos podrían ser considerados como un pequeño semiconductor cristalino. Los puntos cuánticos tienen características que están entre las propiedades moleculares y las propiedades semiconductores a granel. Por ejemplo, los puntos cuánticos poseen gran estabilidad, una estructura cristalina definida, propiedades electrónicas de semiconductor, que aparecen como características en los semiconductores a granel, pero por otro lado también pueden exhibir espectros de fluorescencia, rendimientos cuánticos altos y niveles energéticos cuasi discretos por efecto de confinamiento cuántico, adicionalmente variación en la banda prohibida según su tamaño, estas propiedades son características de sistemas atómico-moleculares⁴⁵.

1.4.6.1 Energía de banda en puntos cuánticos

Los puntos cuánticos a diferencia de otros materiales deben sus propiedades ópticas y electrónicas a la reducida proporción de masa que poseen, al conformarse por unos pocos cientos a miles de átomos, esta cualidad conlleva a lo que se denomina confinamiento cuántico, los niveles de energía que se generan son discretos al compararlos con el semiconductor en masa, observando una diferenciación en las bandas discontinuas de valencia y conducción, adicionalmente una variación de la banda prohibida, que se incrementa al reducirse el tamaño de cada punto cuántico, y finalmente al comparar los PCs con las moléculas observamos que los estados energéticos no son tan diferenciados, logrando posicionarse en un estado intermedio.⁴⁶

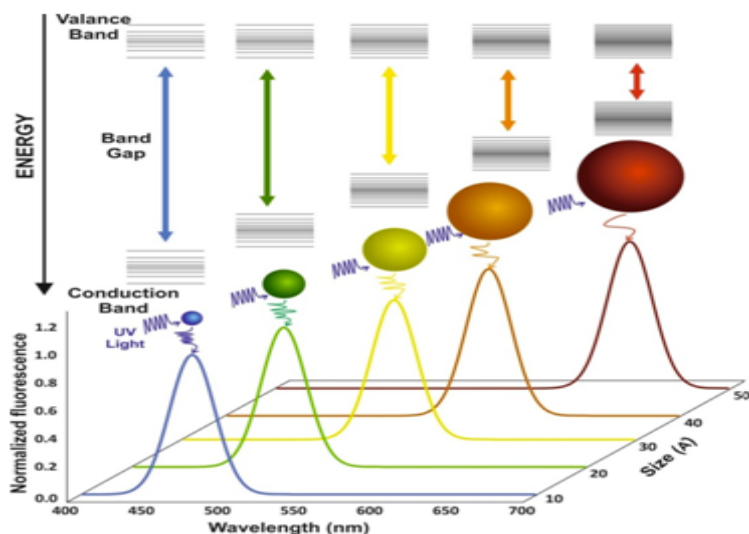


Figura 16. Bandas de energía de un punto cuántico según el tamaño del núcleo y grado de confinamiento.

La formación intermedia de estados energéticos en los PCs se debe a tener un tamaño igual o menor al radio del exciton de Bohr (10 nm) que evita que el electrón pueda moverse libremente, sin restricciones a lo largo de la red cristalina como lo haría en un semiconductor en masa el cual posee unos niveles continuos en cada una de sus bandas.

1.5 Propiedades ópticas de los PCs de CdSe/ZnS

1.5.1 Ecuación semiempírica de Peng

Al evaluar las propiedades ópticas de los PCs a través del espectro de absorción se han realizado estudios que relacionan el tamaño de cada nanocrystal con la señal que corresponde al primer pico excitónico obtenido a través de espectroscopia UV-Vis, Peng⁴⁷ y colaboradores propusieron una ecuación que permite estimar esta relación:

$$D = (1,6122 \times 10^{-9}) \lambda^4 - (2,6575 \times 10^{-6}) \lambda^3 + (1,6242 \times 10^{-3}) \lambda^2 - (0,4277) \lambda + (41,57) \quad (1)$$

En la ecuación D corresponde al diámetro de cada PC y λ corresponde a la longitud de onda de máxima absorción del primer pico excitónico. Dentro de la metodología descrita para estimar el tamaño de los nanocristales, esta ecuación se seleccionó como el parámetro más cercano a un tamaño real, teniendo en cuenta que las reacciones fotocatalíticas en las pruebas con el 2,4 DNP se realizaron en solución, lo permite de estimar de manera más precisa las condiciones en la que se efectúan las reacciones, teniendo en cuenta que como medio comparativo también se realizaron medidas de tamaño a través de DRX, TEM y RMN DOSY estos análisis precisaron la precipitación.

1.5.2 Proporción de capa de sulfuro de zinc (ZnS)

Para la realización del cálculo de la proporción de capa de sulfuro de zinc (ZnS) expresada como un porcentaje³⁷ depositado sobre el CdSe, una vez determinado el tamaño del núcleo haciendo uso de la ecuación de Peng, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Monocapa (mc)} = 72,5 \frac{(Dn)^3}{(Dn+Dmc)^3} \frac{n_{Zn}}{n_{Cd}} \quad (2)$$

Siendo Dn el diámetro del núcleo y Dmc el diámetro de una monocapa que corresponde a 0,31 nm, n_{Zn} y n_{Cd} el número de moles de cadmio y zinc usados en cada síntesis.

1.5.3 Coeficiente de extinción molar (ϵ) PCs

El coeficiente de extinción molar⁴⁸ (ϵ) es una relación entre la absorbancia de un material y su concentración, siendo un parámetro fundamental en cualquier semiconductor, que absorba eficientemente fotones del medio para generar transiciones de sus electrones entre la bandas de valencia y conducción, así como su transferencia de carga al medio al formarse pares electrón-hueco. Adicionalmente en materiales como los puntos cuánticos generar procesos ópticos como es la fluorescencia

$$\epsilon = 5857 (D)^{2.65} \quad (3)$$

En los punto cuánticos es posible calcular este parámetro empleando la ecuación anterior, que surge de una relación entre la medidas de energía de las transiciones electrónicas directas de puntos cuánticos y su tamaño.

1.5.4 Fluorescencia en PCs de CdSe/ZnS

La fluorescencia es un fenómeno óptico que presentan algunas sustancias al absorber energía lumínica del medio y posteriormente emitirla en un breve periodo de tiempo a una longitud de onda de menor energía de manera parcial, este efecto lo presentan principalmente moléculas orgánicas siendo las mas utilizadas, hasta la aparición de los puntos cuánticos, ya que su capacidad fluorescente y la alta separación entre su espectro de absorción y emisión (corrimiento de Stokes), largo periodo de vida hacen que sea superior a otras sustancias empleadas con este propósito.

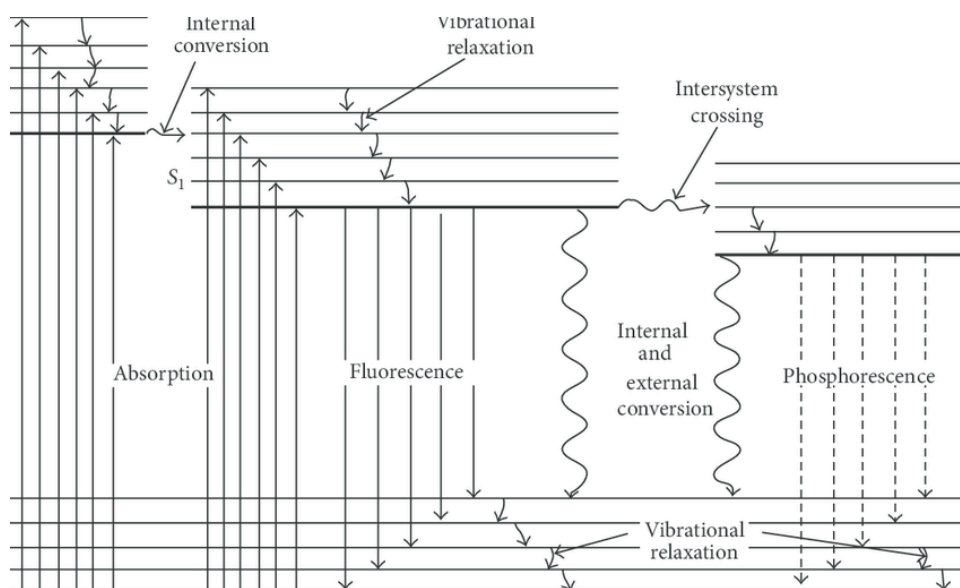


Figura 17. Diagrama de Jablonski⁴⁹ y los procesos radiativos y no radiativos de una molécula al excitarse

El diagrama anterior muestra de manera esquemática los procesos de excitación, emisión y otros fenómenos asociados como la relajación vibracional, conversión interna, cruce

intersistema entre otros que hacen que existan diferentes caminos para que parte de la energía se disocie en procesos no radiativos reduciendo el número de fotones como emisión efectiva al medio.

La figura 17 representa de forma esquemática los diferentes fenómenos electrónicos al interior de estructuras como los puntos cuánticos, ya que estos tienen niveles de energía discretos intermedios entre los semiconductores tipo bulk (bandas continuas) y las moléculas, lo cual permite explicar fenómenos como la fluorescencia. Es por esta razón que el mecanismo de funcionamiento en fotocátalisis para los puntos cuánticos es difícil de definir, ya que posee parte del diagrama de bandas de los semiconductores tipo bulk, pero tiene la posibilidad de tomar diferentes rutas en la movilidad electrónica, durante los procesos de excitación y relajación al poseer estados de energía discretos.

En esta investigación se hizo uso parcial de estos 2 modelos (diagrama de bandas en semiconductores tipo bulk y diagrama de Jablonski), ya que permiten explicar de manera complementaria fenómenos como la transferencia de carga al medio de reacción, fluorescencia, defectos superficiales y recombinación por electrón-hueco, rendimiento cuántico de fluorescencia, coeficiente de extinción molar entre otros.

1.5.4.1 Rendimiento cuántico de fluorescencia de PCs

El rendimiento cuántico de fluorescencia es un indicador de la cantidad de fotones emitidos por un material respecto al número de fotones incidentes, que generan con cierto grado de probabilidad un número de transiciones electrónicas, teniendo en cuenta el diagrama de Jablonski (figura 17), es posible observar que no todos los procesos conllevan a fenómenos radiativos de tipo fluorescente, por lo cual el porcentaje de rendimiento en el caso de los puntos cuánticos generalmente se encuentra entre 40 a 70% dependiendo de diferentes parámetros en la síntesis como tipo de núcleo, ligando, si poseen capa y los posibles defectos relacionados con procesos de oxidación superficial y de purificación.

El método que mas común al determinar el rendimiento cuántico de fluorescencia, consiste en el uso de un estándar de fluorescencia (Rodamina) con un rendimiento cuántico conocido y la preparación de soluciones stock que permitan de manera comparativa evaluar a través de la medida de absorbancia (espectroscopia UV-Vis) y de fluorescencia valor tanto del estándar como de los puntos cuánticos. La ecuación que provee la IUPAC para determinar el rendimiento cuántico⁵⁰ por el método es el siguiente:

$$\Phi_x = \Phi_{st} \frac{1-10^{-A_{st}}}{1-10^{-A_x}} \times \frac{\eta_x^2}{\eta_{st}^2} \times \frac{I_x}{I_{st}} \quad (4)$$

Donde Φ_x y Φ_{st} son los rendimientos cuánticos de la muestra y del estándar, A y A_{st} son los valores de absorbancia a la longitud de onda de excitación de la muestra y el estándar, η_x y η_{st} son los índices de refracción de los solventes (muestra y estándar) y I y I_{st} son las integrales del espectro de emisión de la muestra problema y del estándar correspondientemente. La misma longitud de onda de excitación debe ser usada tanto para la muestra y el estándar.

1.6 Características de los PCs como fotocatalizadores

- Alta capacidad de absorción de fotones.
- Alta área superficial
- Pocos defectos superficiales
- Estabilidad física y química al interactuar con oxígeno atmosférico y agua
- Gran capacidad de transportar carga (par electrón-hueco)
- Síntesis simple y rápida con precursores asequibles
- Baja toxicidad
- Gran capacidad de formar especies oxidantes
- Alto coeficiente de extinción molar
- Tener buena estabilidad térmica y fotoquímica.
- Ser fácilmente separable del medio de reacción

Los PCs poseen todas las propiedades mencionadas anteriormente⁵¹ por lo cual es el candidato ideal como material fotocatalítico al degradar sustancias contaminantes como el 2,4 DNP en un tiempo reducido y haciendo uso de la luz visible.

1.6.1 Estructura y función Puntos Cuánticos CdSe/ZnS

Los puntos cuánticos con estructura Núcleo/capa contiene tres regiones que son importantes resaltar y están involucrados en la degradación del 2,4 DNP:

Núcleo (Core) : Se compone por seleniuro de cadmio (CdSe) con diferente tamaño para cada muestra y diferente energía de banda prohibida, se encarga de generar el par electrón-hueco y posteriormente con la separación del exciton formado, realiza la transferencia de carga a la superficie para generar especies oxidantes por efecto de los electrones y su interacción con el oxígeno disuelto en agua, respecto a los huecos fotogenerados en la banda de valencia se generan radicales hidroxilo al contacto con moléculas de agua.

Dependiendo del grado de cristalinidad, tamaño, coeficiente de extinción molar, defectos superficiales entre otros aspectos pueden favorecerse la transferencia de carga al medio y con esto la degradación del 2,4 DNP.

Capa (Shell): Es la encargada de proteger al núcleo de sustancias externas como el oxígeno y el agua que puedan oxidarlo reduciendo su eficiencia, esta formada por sulfuro de zinc (ZnS) con una banda prohibida mayor a la del núcleo (punto cuántico core/shell tipo I) lo cual confina el par electrón-hueco en el núcleo siendo importante la proporción en la que se encuentra ya que influye en el transporte de carga. Adicionalmente se encarga de contener iones de cadmio y selenio que puedan quedar expuestos al medio.

Ligante: Se emplea ácido oleico, se establece como una molécula orgánica de cadena larga (18 carbonos) cuya función es permitir estabilizar⁵² el núcleo/capa de los PCs, generando un impedimento estérico con otros nanocristales para evitar que se aglomeren o precipiten. El ligante disocia parte de la energía superficial asociada al tamaño de los PCs,

sin que pierdan reactividad, y al ser apolar permite la separación simple del medio de reacción (medio acuso) para evaluar el grado de conversión del 2,4 DNP durante el proceso fotocatalítico.

1.6.2 Bandgap de puntos cuánticos CdSe/ZnS

Los puntos cuánticos de CdSe/ZnS al igual que los semiconductores en bulk poseen una banda prohibida (bandgap) relacionada con el tamaño que presentan, esta brecha energética cambia dependiendo de factores como el tamaño y la composición del núcleo, este factor es diferenciador para los puntos cuánticos respecto a los semiconductores en bulk, que poseen un valor prácticamente constante.

Su importancia radica en diversos factores que influyen directamente en su aplicación, ya que esta región energética define donde absorben y donde emiten fotones, de igual forma como se observa en la figura 18 indica la posibilidad de formar especies oxidantes como los radicales hidroxilo y el anión superóxido., teniendo en cuenta el potencial redox de la banda de valencia o de conducción de los niveles que para los puntos cuánticos resultan ser discretos respecto a los semiconductores tipo bulk.

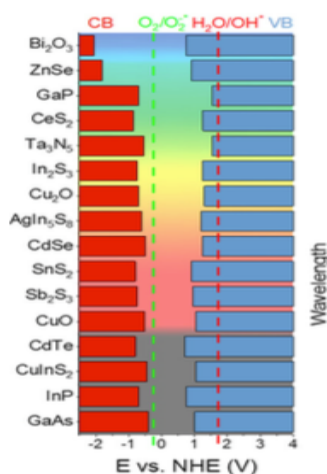


Figura. 18 Potencial redox en puntos cuánticos con diferente composición de núcleo para la formación de especies oxidantes como radicales hidroxilo y anión superóxido.

DISEÑO METODOLÓGICO

En la presente investigación, se realizaron 4 fases de trabajo para evaluar el efecto fotocatalítico de los puntos cuánticos de CdSe/ZnS en la degradación del 2,4 dinitrofenol (2,4 DNP) y el efecto que tiene la variación de parámetros como el tamaño y la proporción de capa a través de la síntesis.

La primera etapa de trabajo corresponde a la selección de los diferentes reactivos y materiales usados en la síntesis de 5 fotocatalizadores a base de puntos cuánticos de CdSe/ZnS, el procedimiento seleccionado para este propósito corresponde a la síntesis coloidal en inyección en caliente, siendo uno de los mas sencillos en términos de costos/beneficio y una alta tasa de rendimiento respecto a las propiedades ópticas y electrónicas resultantes de puntos cuánticos en lotes reducidos. Además el tiempo de reacción en la formación del núcleo es bajo y la purificación resulta simple para posteriores aplicaciones.

La segunda fase de investigación corresponde a la caracterización de los 5 fotocatalizadores con el propósito de evaluar las diferentes propiedades ópticas y de superficie. Para este propósito se hizo uso de diferentes técnicas analíticas instrumentales como son: espectroscopia UV-Vis que permite evaluar la longitud máxima de absorción, y partiendo de este valor calcular de manera teórica el tamaño y coeficiente de extinción molar, bangap óptico, así como la proporción de capa de ZnS.

Asimismo como parte de las propiedades ópticas se evaluó el espectro de emisión a través de espectroscopia de fluorescencia, obteniendo la longitud máxima de emisión

para cada fotocatalizador. Una vez se determinó este parámetro, se procedió a determinar el rendimiento cuántico de fluorescencia que permite corroborar posibles defectos a nivel superficial generados durante la síntesis, así como la cristalinidad y su correlación con aspectos como el coeficiente de extinción molar.

Adicionalmente se hizo uso de difracción de rayos X (DRX) que permitió corroborar la cristalinidad de cada fotocatalizador, encontrando los planos cristalográficos relacionados con la composición del núcleo/capa, así como el cálculo de tamaño de cada punto cuántico a través de la ecuación de Scherrer.

A nivel de superficie, se evaluaron los fotocatalizadores de CdSe/ZnS haciendo uso de diferentes técnicas como espectroscopia infrarroja, para determinar la presencia e interacción del ácido oleico sobre la superficie del núcleo/capa de los puntos cuánticos. Este análisis permite evaluar la estabilidad de los PCs, ya que el ligando es quien se encarga de evitar fenómenos como la aglomeración y precipitación, al reducir la energía asociada a la alta área superficial que poseen.

De manera complementaria se hizo uso de resonancia magnética nuclear protónica (RMN-H) para evaluar la interacción del ácido oleico con el núcleo/capa, y los desplazamientos químicos correspondientes del ligando solo y su posible coordinación con la superficie. Al igual que el uso de espectroscopia infrarroja este análisis permitió validar la estabilidad de cada fotocatalizador, y posteriormente con el uso del coeficiente de difusión (DOSY) lograr determinar el tamaño del agente coordinante asociado al núcleo/capa de los PCs.

Posteriormente a esta fase de caracterización, se hizo uso de microscopia electrónica de transmisión (TEM) lo que permitió evaluar características como la forma del material, tamaño y dispersión de los fotocatalizadores sintetizados, como parte de la

caracterización, se hizo un esquema comparativo de los valores obtenidos en tamaño de las diferentes técnicas utilizadas.

Como tercera etapa de trabajo se procedió a evaluar la actividad fotocatalítica de los puntos cuánticos sintetizados y caracterizados, mezclando en fase heterogénea el fotocatalizador y contaminante 2,4 DNP. Se utilizó luz visible como medio para evaluar la actividad catalítica teniendo como variables el tamaño y la proporción de capa de ZnS, ya que su variación influyen en el aprovechamiento de la luz visible, cristalinidad, bandgap, transferencia de carga al medio reflejado en su actividad fotocatalítica. El tiempo de reacción así como la concentración del contaminante se mantuvieron constantes durante todas las pruebas efectuadas (20 minutos de activación en ausencia de luz y 20 minutos expuesto a la luz), el análisis de degradación del 2,4 DNP se efectuó a través de espectroscopia UV-Vis como posteriormente se describirá en detalle.

Finalmente al concluir la evaluación de la actividad catalítica se procedió a analizar la formación de especies oxidantes, ya que estas son las responsables en parte de los procesos oxidativos y de conversión del 2,4 DNP. Para esto se utilizaron 2 sondas en la detección del anión superóxido y del radical hidroxilo. El tiempo de reacción así como la concentración de cada fotocatalizador y las condiciones usadas en el análisis de su actividad catalítica para la degradación del 2,4 DNP, se mantuvieron sin cambios.

Concluido lo anterior, se realizó el estudio del número de ciclos fotocatalíticos del material con mayor actividad catalítica y la detección de los productos foto oxidados producto de la degradación del 2,4 DNP a través de espectrometría de masas, nuevamente manteniendo las condiciones usadas en la degradación del 2,4 DNP, utilizando el fotocatalizador de mayor actividad y reciclándolo en cada prueba, posteriormente evaluando la pérdida de sus propiedades a través de espectroscopia UV-Vis y de fluorescencia.

Respecto a los productos foto oxidados se realizo una extracción liquido-liquido de la fase acuosa empleando diclorometano, concentrando el extracto haciendo uso de rotavapor, el análisis del extracto se realizo haciendo uso de espectrometría de masas.

Las fases mencionadas anteriormente se describen a continuación de manera detallada para explicar como se desarrollo procedimentalmente cada análisis y como se obtuvieron los resultados de la presente investigación, para posteriormente explicar que parámetros o factores influyen en la actividad fotocatalítica de los puntos cuánticos de CdSe/ZnS al degradar el 2,4 DNP.

2.1 Reactivos

Se adquirieron de Sigma Aldrich (EE.UU). 1-octadeceno (ODE), trioctilfosfina (TOP), Cado, Selenio (Se), Ácido oleico, Rodamina 6G, hexadimetildisilatiano (TMS)₂S, y una solución 1M de dietil Zinc en hexano, nitro azul de tetrazolio (NBT), luminol, metanol, cloroformo, acetona, acetonitrilo, tolueno todos grado analítico, 2,4 dinitrofenol (2,4 DNP), sin previa purificación en las pruebas.

2.2 Síntesis Puntos Cuánticos

La síntesis de los puntos cuánticos se realizó a través del método de inyección caliente⁵³, con ligeras modificaciones, la cual consiste en hacer reaccionar los precursores bajo atmosfera inerte (N₂) a una temperatura de 220 °C para la formación del núcleo y posteriormente se reduce a 110 °C para la formación de la capa.

2.2.1 Formación del complejo Se-TOP: A un balón de 3 bocas en atmosfera de nitrógeno se agrega selenio metálico (35mg), trioctilfosfina (TOP) (0.5 mL) y 5 mL de 1-octadeceno (solvente de alto punto de ebullición) a una temperatura de 80°C por 3 horas.

2.2.2 Formación complejo Cd-Ácido Oleico: Se obtuvo empleando oxido de cadmio (CdO) (35mg), ácido oleico (0.5mL), disueltos en 1-octadeceno (10mL) a una temperatura de 220°C por 90 minutos con el fin de evaluar la influencia de la composición las proporciones de los reactivos anteriores fueron parcialmente modificadas para la formación del núcleo / capa.

2.2.3 Nucleación Puntos cuánticos de CdSe/ZnS: posterior a la síntesis de los anteriores precursores, estos se mezclaron y colocaron a una temperatura de 220 °C en atmosfera de nitrógeno, dejándolas reaccionar en un intervalo de tiempo entre 2 a 15 minutos, para variar el tamaño de los nanocristales. El tiempo de crecimiento de cada punto cuántico de CdSe/ZnS define el diámetro de partícula y las propiedades ópticas y electrónicas.

2.2.4 Formación de la capa ZnS

Al finalizar el tiempo y lograr la formación del núcleo, se redujo la temperatura a 110 °C y se colocó la capa de ZnS empleando una solución formada por dietil zinc (C_2H_5)₂Zn (32 µL), hexadimetildisilatioano (TMS)₂S (64 µL) y TOP (1 mL) agregando gota a gota a la solución de punto cuántico, reduciendo la temperatura hasta 80 °C y dejando en reacción por un periodo de 4 horas.

En la purificación de los puntos cuánticos de CdSe/ZnS se hicieron varios lavados con metanol para eliminar los residuos de ácido oleico libre, octadeceno, TOP que quedaran sin reaccionar, centrifugando la mezcla a 4000 rpm por un periodo de 5 minutos, el procedimiento anterior se repitió 4 veces. Para la precipitación de los PC's se utilizó 2 mL de cloroformo mezclado con 4 mL de PC's a una temperatura de 60°C, una vez se llega a esta temperatura se adiciona gota a gota 4 mL de acetonitrilo hasta formar un precipitado, posteriormente se centrifuga a 4000 rpm durante 10 minutos (min), finalmente se retira el sobrenadante y se lava 3 veces con acetona. El método de purificación

anteriormente empleado permite precipitar de manera eficiente los puntos cuánticos sin deteriorar sus propiedades ópticas o estructura logrado retirar la mayor cantidad de impurezas que puedan resultar de la síntesis.

2.3 Caracterización de los PCs de CdSe/ZnS-Ácido Oleico

2.3.1 Propiedades Ópticas

Los espectros de absorción de los puntos cuánticos se midieron en un espectrofotómetro UV-Vis EMC-11-UV, disueltos en tolueno en un rango de 300 nm a 700 nm usando una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Los espectros de fluorescencia se midieron en un fluorómetro Cary Eclipse, se tomaron excitando cada muestra de punto cuántico a una longitud de 400 nm, disolviendo los nanocristales en tolueno en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Se determinó el rendimiento cuántico (ϕ_{FL}) de fluorescencia, excitando con una longitud de 490 nm y comparando con un estándar de rodamina 6G disuelto en etanol y (concentración de 1 μ M), la cual presenta un rendimiento cuántico de 0.95 en estas condiciones. Las soluciones de punto cuántico se midieron con absorbancia menor a 0,1 ($\lambda=470$ nm) con el fin de evitar fenómenos ópticos de dispersión que afecten la medida.

El cálculo de cada rendimiento se realizó empleando la siguiente ecuación:

$$\phi_x = \phi_{st} \frac{1 - 10^{-A_{st}}}{1 - 10^{-A_x}} \times \frac{n_x^2}{n_{st}^2} \times \frac{I_x}{I_{st}} = \phi_{st} \times \frac{n_x^2}{n_{st}^2} \times \frac{M_x}{M_{st}}$$

Donde x representa los puntos cuánticos en tolueno st es el estándar de rodamina 6G en etanol ϕ_{st} es el rendimiento cuántico de fluorescencia del estándar (0.95 a 490 nm), n es el índice de refracción de los disolventes y M es el área bajo la curva de los espectros de fluorescencia obtenidos.

2.3.2 Propiedades de superficie

Los espectros de infrarrojo se midieron empleando un equipo ThermoFisher Scientific Niciket iS10 en un rango de 3000 cm^{-1} hasta 700 cm^{-1} empleando pastilla de KBr. Las muestras de nanocristales empleadas en la medición fueron separadas y purificadas como sólidos en proporción de 5 mg.

Las medidas de difracción de rayos X (DRX) de los PCs se realizaron en un equipo Panalytical, referencia MPD, fuente de rayos X con ánodo de Cu, longitud de onda $K\alpha$ 1,540598 Å.

Adicionalmente se realizaron medidas de microscopia electrónica de transmisión (TEM) con el equipo JEM-2100Plus de 200Kv con filamento LaB_6 , y de resonancia magnética nuclear protónica y DOSY, el equipo utilizado para esta medida fue un espectrómetro Bruker Avance 400, trabaja a una frecuencia de 400.13 MHz para el núcleo de protón y de 100 MHz para el núcleo de ^{13}C , en la detección de los productos foto-oxidados producto de la degradación fotocatalítica se utilizó el equipo de GC HP 6890 acoplado a un MSD 5973.

2.4 Evaluación de la fotocatalítica del 2,4 DNP empleando PCs CdSe/ZnS

Para la degradación del 2,4 DNP empleando puntos cuánticos de CdSe/ZnS, se utilizó un sistema cerrado (figura 19) conformado por un balón redondo de 200 mL, en el cual se colocaron 10 mL de una solución acuosa de 2,4 DNP con una concentración de 30 mg/L sin adicionar fotocatalizador, se agito en ausencia de la luz por un periodo de 20 minutos y posteriormente se expuso a una lámpara led de 50W (marca Enerlux con un flujo luminoso de 3050 Lm) y una longitud de emisión mayor a 400 nm, por un periodo de 20 minutos. Posteriormente se realizó un muestreo cada 4 minutos y se analizó a través de espectroscopia UV-vis.

Empleando el montaje anterior, con un nuevo volumen de 2,4 DNP de la misma concentración, se adicionó una solución 30 μM de punto cuántico disuelto en tolueno formando un volumen de 10 mL, una vez mezclados, se cerro el sistema y se coloca en agitación por 20 minutos en ausencia de la luz, para la dispersión y activación del fotocatalizador.

Después de este tiempo, se mantiene la agitación y se expone a una fuente de luz visible empleando una lámpara led de 50W a una distancia de 10 cm durante un periodo de 20 minutos, tomando alícuotas de la fase acuosa cada 4 minutos, cada una de las anteriores muestras fueron centrifugadas a 10000 rpm por un periodo de 5 minutos, concluida esta separación, fueron analizadas a través de espectroscopia UV-vi, el método anterior esta basado en investigaciones fotocatalíticas para la degradación del 2,4-DNP con luz visible empleando fotocatalizadores tipo bulk.⁵⁴

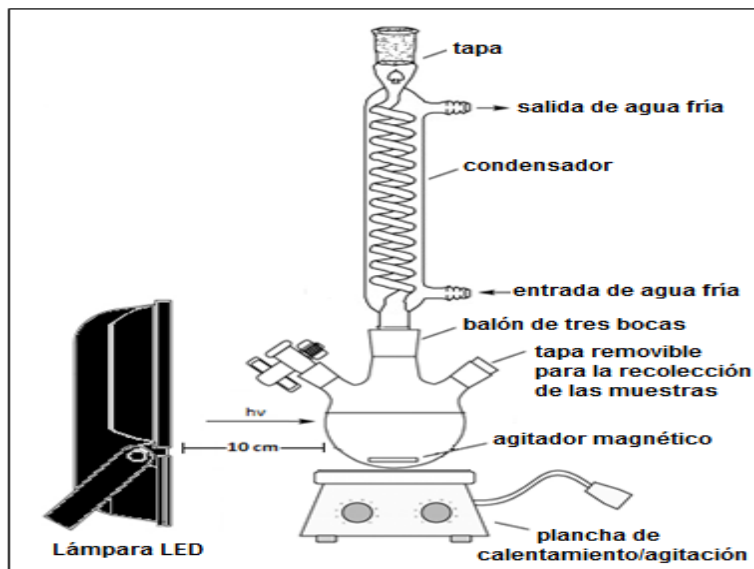


Figura 19. Montaje experimental empleado para la degradación fotocatalítica del 2,4 DNP con luz blanca.

2.5 DETECCIÓN DE ESPECIES OXIDANTES

2.5.1 ANIÓN SUPEROXIDO (O_2^-)

En la prueba efectuada se empleó una solución de punto cuántico de concentración 30 μ M, disuelto en tolueno, y se preparó una solución acuosa de 10 mL del reactivo nitro azul de tetrazolio (NBT)⁵⁵, con una concentración 1.5×10^{-4} M. Inicialmente se empleó como blanco la solución de nitro azul de tetrazolio (NBT) sin fotocatalizador, colocándolo en un balón tapado, con agitación constante por un periodo de 20 minutos en ausencia de la luz y posteriormente se expuso 20 minutos a una fuente de luz visible (lámpara led). Finalizado este periodo de tiempo se tomó una alícuota, se centrifugo a 10.000 rpm por un periodo de 5 minutos y se analizó a través de espectroscopia UV-vis, el montaje empleado fue el mismo que se usó en la degradación fotocatalítica del 2,4 DNP representando en la figura 19.

El procedimiento descrito anteriormente se efectuó nuevamente utilizando una nueva solución de nitro azul de tetrazolio (NBT), y un volumen y concentración de punto cuántico, igual al procedimiento descrito para evaluar la actividad fotocatalítica (30 μ M y un vol. de 10 mL) siguiendo los mismos parámetros experimentales del blanco (periodo de activación, exposición a la fuente de luz, separación y purificación del medio de reacción, y el análisis por espectroscopia UV-vis).

2.5.2 RADICAL HIDROXILO (\bullet OH)

La capacidad de formación de radicales hidroxilo (\bullet OH) de los PCs de CdSe/ZnS se llevó a cabo mediante la degradación del luminol⁵⁶ (molécula con alta sensibilidad y selectividad para determinar la presencia de \bullet OH, por medidas de fluorescencia, midiendo la concentración de luminol a diferentes intervalos de tiempo).

El método aplicado para evaluar la concentración consistió en añadir 250 μ L de puntos cuánticos de CdSe/ZnS (0.009 mg/mL en tolueno) a 15 mL de una solución acuosa de

luminol de 1×10^{-5} M, ubicada en un balón (previamente forrado con aluminio). Posteriormente se agregó un agitador magnético a la mezcla y se acondicionó el sistema de reacción en presencia de O_2 y a temperatura ambiente de acuerdo al montaje experimental que se observa en la figura 19.

Antes de iniciar el proceso de irradiación, la suspensión preparada se agitó en la oscuridad durante 45 minutos para asegurar una mejor dispersión. Posteriormente la suspensión fue irradiada a 10 cm de distancia, usando una lámpara LED de luz blanca 50W, tomando alícuotas de 1 mL en la oscuridad y bajo irradiación con el fin de efectuar el seguimiento de la reacción.

Cada alícuota fue centrifugada por 10 minutos a 4000 rpm para remover la presencia de los PCs de CdSe/ZnS de la solución de luminol. Finalmente se efectuó el monitoreo de la degradación del luminol a una λ_{max} de fluorescencia de 433 nm (λ de excitación = 350 nm) determinando la variación de la concentración de luminol de soluciones de luminol con concentraciones conocidas.

La presencia de radicales $\bullet OH$ se evidenció añadiendo 100 μL de una solución de manitol ($3 \times 10^{-4} M$) (trampa selectiva de radicales $\bullet OH$) a la suspensión antes de la irradiación. Todo esto con el fin de evaluar y comparar su efecto en el comportamiento de los puntos cuánticos de CdSe/ZnS durante el proceso de oxidación del luminol.

2.6 CICLOS FOTOCATALÍTICOS

Para evaluar la estabilidad del fotocatalizador CdSe/ZnS-15min se realizaron 5 pruebas bajo las mismas condiciones experimentales llevadas a cabo en la degradación fotocatalítica del 2,4 DNP: tiempo de reacción 20 minutos, concentración y proporción de fotocatalizador (30 μM), así como del 2,4 DNP (30 ppm), lámpara led (luz visible) para un total de 5 ciclos fotocatalíticos.

Las 5 pruebas se realizaron de manera consecutiva, solo renovando al final de cada intervalo de tiempo la concentración del 2,4 DNP, y reciclando para todos los

experimentos el fotocatalizador, haciendo un muestreo al finalizar cada ciclo fotocatalítico tanto de la fase acuosa como de la fase orgánica, el análisis de los ciclos catalíticos se realizó con espectroscopia UV-Vis y de fluorescencia, para de esta manera corroborar el cambio en la capacidad oxidativa, así como otras propiedades ópticas y de superficie asociadas a la estabilidad del fotocatalizador.

2.7 DETECCIÓN DE PRODUCTOS FOTO-OXIDADOS

Para la evaluación de los productos foto-oxidados de manera directa (superficie) o indirecta (especies oxidantes) se degradó el 2,4 DNP empleando el fotocatalizador CdSe/ZnS-15min siendo el que presentó mayor actividad, se colocó en la mismas condiciones de la evaluación catalítica, y solo se realizó un muestreo de la fase acuosa posterior a los 20 minutos. Esta fase acuosa se mezcló con diclorometano como solvente de extracción de los productos remanentes, realizando un proceso de concentración del extracto por diferentes fracciones y uso de rota vapor. El extracto concentrado se analizó a través de espectrometría de masas⁵⁷ y cromatografía de gases.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SÍNTESIS DE PUNTOS CUÁNTICOS CdSe/ZnS

En la síntesis de los 5 fotocatalizadores, se empleó atmósfera inerte para prevenir la oxidación superficial de cada punto cuántico y se mantuvo las condiciones de temperatura (220°C) y agitación, variando las proporciones de los precursores, responsables de la formación del núcleo y de la capa en cada punto cuántico. Para cambiar el tamaño de cada fotocatalizador se empleó un tiempo de crecimiento comprendido entre 2 a 15 minutos, siguiendo un cinética de crecimiento conocida¹. Posterior a la formación del núcleo se colocó la capa de ZnS, según lo descrito en la metodología para el método de síntesis de inyección en caliente, formando un número de capas entre 1 y 2, dependiendo de la relación entre las proporciones de Cd^{+2} y Zn^{+2} empleadas en cada síntesis y dejando un fotocatalizador sin capa como medio de referencia.

Muestra	Tamaño (nm)	Nº de Capas ZnS	CdO (mmol)	Se (mmol)	Zn (mmol)
CdSe-2min	2,3	-	0,272	0,476	-
CdSe/ZnS-5min	2,4	2	0,252		0,982
CdSe/ZnS-8min	2,6	2	0,252		0,982
CdSe/ZnS-11min	2,7	1	0,312		0,586
CdSe/ZnS-15min	3,0	1	0,312		0,586

Tabla 1. Tiempo de crecimiento y proporciones de reactivos.

Como se aprecia en la tabla anterior se variaron las proporciones de algunos de los reactivos (óxido de cadmio, dietil zinc) con el propósito de evidenciar su efecto en las propiedades de los PCs sintetizados respecto a la proporción de capa, tamaño del núcleo, fluorescencia entre otras. En todos los casos se empleo un exceso de selenio que según lo reportado⁵⁸ por algunos investigadores que indican un favorecimiento en las propiedades

ópticas al reducir los defectos superficiales y de esta manera permitir una alta cristalinidad, mayor fluorescencia, así como una mayor capacidad de transferencia de carga, comparativamente una alta proporción de cadmio beneficia la velocidad de nucleación mas que la de crecimiento, generando PCs con una mayor grado de mono dispersión.

Adicionalmente se ha encontrado que en síntesis que empleen alta temperatura existe la probabilidad que el zinc pueda incorporarse en la estructura superficial del núcleo creando una interface que favorece los procesos de transferencia de carga por reducción de los defectos superficiales.

Respecto a la capa se observa que el sulfuro de zinc (ZnS) con las proporciones de los precursores empleados, así como la cinética de crecimiento influyen en la cantidad de capa depositada sobre el núcleo. La evaluación de esta cantidad se realizo haciendo uso de la ecuación (2), sin embargo es importante aclarar que este parámetro es solo un estimado teórico, teniendo presente que factores como el rendimiento de la reacción, dispersión de tamaños, entre otros relacionados con las condiciones de síntesis influyen de manera directa en los procesos de crecimiento de la capa sobre el núcleo³³.

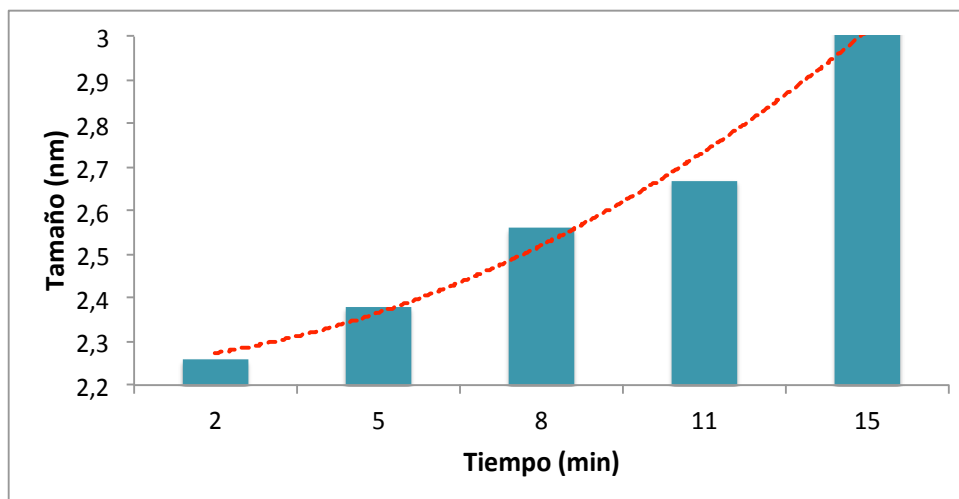


Figura 20. Crecimiento del núcleo de los puntos cuánticos respecto al tiempo de reacción.

3.2 PROPIEDADES ÓPTICAS DE PUNTOS CUÁNTICOS CdSe/ZnS

3.2.1 ESPECTROSCOPIA UV-Vis

La determinación de las propiedades ópticas de los puntos cuánticos y su medición presentan diversas problemáticas asociadas a las características del material como su tamaño y el cambio del medio (liquido a solido) en la que se encuentran dispersos los PCs al evaluar sus características, por esta razón en la presente investigación se hace uso de algunos modelos teóricos basados en estudios que correlacionan algunos parámetros ópticos de manera comparativa con otras técnicas al evaluar el tamaño, coeficiente de extinción molar, número de capas de ZnS.

La determinación del tamaño de los PCs basado en el primer pico excitónico obtenido del espectro UV-Vis emplea como referente la ecuación propuesta por Peng (ecuación 1) donde D es el diámetro del nanocrystal (nm) y λ es la longitud de onda del primer pico excitónico del espectro de absorción:

$$D = (1,6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2,6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1,6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0,4277)\lambda + (41,57) \quad (1)$$

En el cálculo del porcentaje de capa de ZnS para PCs de CdSe (ecuación 2) se tomo como valor de referencia un diámetro de capa de 0,31 nm., haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Monocapa (mc)} = 72,5 \frac{(Dn)^3}{(Dn+Dmc)^3} \frac{n_{Zn}}{n_{Cd}} \quad (2)$$

Siendo Dn el diámetro del núcleo y Dmc el diámetro de una monocapa que corresponde a 0,31 nm, n_{Zn} y n_{Cd} el número de moles de cadmio y zinc usados en cada síntesis.

En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos a través de la síntesis:

MUESTRA	λ (nm) CdSe	λ (nm) CdSe/ZnS	Tamaño CdSe (nm)
CdSe-2min	490	-	2,3
CdSe/ZnS-5min	504	514	2,4
CdSe/ZnS-8min	520	530	2,6
CdSe/ZnS-11min	528	534	2,7
CdSe/ZnS-15min	550	570	3,0

Tabla 2. Longitud de absorción primer pico excitónico, diámetro teórico de núcleo PCs y longitud de absorción núcleo capa.

Al hacer uso de las ecuaciones mencionadas anteriormente para calcular el tamaño y el número de capas, se encontró que al variar el tiempo de síntesis el crecimiento de los PCs se incrementa el tamaño, alcanzando un máximo de 3,0 nm para un tiempo de 15 minutos y un tamaño de 2,3 nm para un tiempo de 2 minutos basado en las condiciones de síntesis propuestas en esta investigación.

Para determinar la proporción de la capa de ZnS, se utilizó la señal de absorción que corresponde al primer pico excitónico de los PCs sin capa (figura 21) y la ecuación (2). El número de capas de los fotocatalizadores sintetizados varía entre una y dos, estos valores surgen de las proporciones empleadas en síntesis definidas en los mmoles de Cd^{+2} y Zn^{+2} , al igual que la referencia para una capa de ZnS siendo 0,31 nm.

Como medio comparativo para evaluar el tamaño y estimar las propiedades de superficie, se utilizaron de manera complementaria técnicas como microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos x (DRX) y RMN DOSY, siendo necesaria la precipitación de los PCs y con esto modificando sus interacciones con el medio, en especial por la pérdida parcial de ligando, evidenciada en una disminución de la solubilidad. De igual forma es posible que hayan ocurrido otras alteraciones superficiales, por interacción directa con el oxígeno atmosférico. Por esta razón los resultados obtenidos a partir de las propiedades ópticas (tamaño, coeficiente de extinción molar, proporción de capa) fueron los que se utilizaron de manera prioritaria para analizar los principales

aspectos que influyen en la actividad fotocatalítica, teniendo en cuenta que todos los análisis y pruebas fotocatalíticas se hicieron en solución al degradar el 2,4 DNP con PCs de CdSe/ZnS.

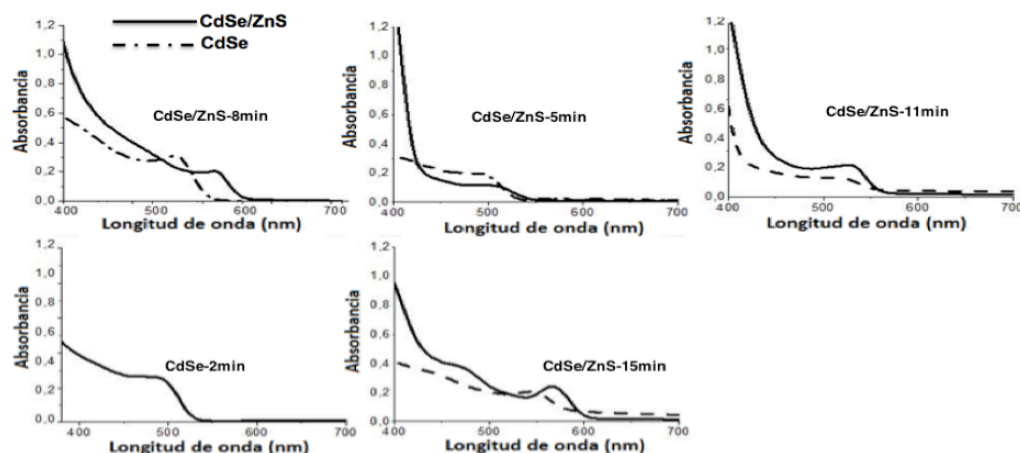


Figura 21. Espectros de absorción de los 5 fotocatalizadores sintetizados y sus tamaños, comparando el efecto de la capa de ZnS.

Respecto a las principales características obtenidas del análisis a través de espectroscopia UV-Vis de los 5 PCs sintetizados, variando las proporciones de los reactivos y el tiempo de crecimiento, se observó un corrimiento hacia el rojo en el espectro de absorción (tabla 2) relacionado con la capa al observar un desplazamiento de 10 a 20 nm respecto al núcleo descubierto. La figura 21 muestra este efecto, la línea punteada representa el núcleo sin capa y la línea continua representa el núcleo/capa, excepto para el punto cuántico con un tamaño de 2.3 nm sin capa.

El cambio de tamaño de los nanocristales, y el efecto marcado que tiene este incremento en sus propiedades ópticas, hacen que su longitud de absorción máxima se desplace a valores de menor energía, sin embargo teniendo en cuenta que la cinética de crecimiento depende de factores como la temperatura, el tiempo de crecimiento, velocidad de la

inyección de los precursores entre otros, influyen en este resultado, por lo cual lo que se observa en los espectros mostrados son las parte del las cualidades en el proceso de síntesis efectuado.

La variación de la capa influye no solamente en un incremento de tamaño de los PCs sintetizados, sino que modifica la cristalinidad, y algunos parámetros como el rendimiento cuántico de fluorescencia, así como la transferencia de carga al medio para la formación de especies oxidantes que están relacionada. Esto se explica desde la síntesis ya que la capa de ZnS sirve como un medio para reducir las formación de imperfecciones a nivel superficial, y permite hacer eficientes las cualidades electrónicas y ópticas para aplicaciones como la fotocatalisis al proteger el núcleo de las condiciones del medio de reacción.

Adicional al crecimiento del núcleo/capa y la determinación de tamaño, fue posible a través del espectro de absorción determinar los coeficientes de extinción molar (ϵ) para cada fotocatalizador (tabla 3, figura 22), encontrando una tendencia creciente de su valor a medida que se incrementa el tamaño cada punto cuántico. Los valores van desde un mínimo de 50000 hasta los 111000 ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), dependiendo del tiempo de crecimiento y la proporción de capa que presente cada fotocatalizador, estos resultados se obtuvieron haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$\epsilon = 5857(D)^{2,65} \quad (3)$$

Al comparar la variación del coeficiente de extinción molar, como una de las propiedades ópticas mas importantes y diferenciadas de los puntos cuánticos respecto a otros fotocatalizadores en el aprovechamiento de fotones del medio, se observa que a medida que se incrementa el tamaño de los PCs esta propiedad aumenta de manera considerable, el fotocatalizador CdSe/ZnS-15min y un tamaño de 3,0 nm presenta el valor mas alto y la actividad fotocatalítica mas eficiente. Esto se explica teniendo presente su relación con el favorecimiento de la probabilidad que pueda ocurrir un mayor número de transiciones

electrónicas y posteriormente pueda transferirse carga al medio para generar especies oxidantes.

De igual forma se observa una contribución de la capa al comparar el fotocatalizador CdSe-2min sin recubrimiento con un valor bajo en su coeficiente de extinción molar ($50000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) respecto al fotocatalizador CdSe/ZnS-5min con 2 capas de ZnS y un tamaño cercano ($58300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), teniendo en cuenta la importancia de la pasivación de defectos superficiales y la reducción en la formación de trampas que incrementan procesos de recombinación de los pares electrón-hueco de forma no radiativa, evidenciada en una menor intensidad de la fluorescencia y un menor rendimiento cuántico de fluorescencia.

Muestra	Nº de capas ZnS	Tamaño (nm)	ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
CdSe-2min	-	2,3	50823
CdSe/ZnS-5min	2	2,4	58291
CdSe/ZnS-8min	2	2,6	70715
CdSe/ZnS-15min	1	3,0	111504
CdSe/ZnS-11min	1	2,7	79055

Tabla 3. Tamaño del núcleo de puntos cuánticos CdSe/ZnS, número de capas (ZnS) y coeficiente de extinción molar.

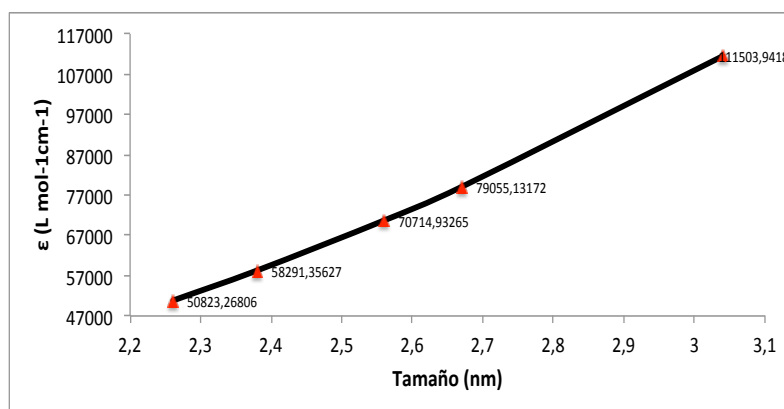
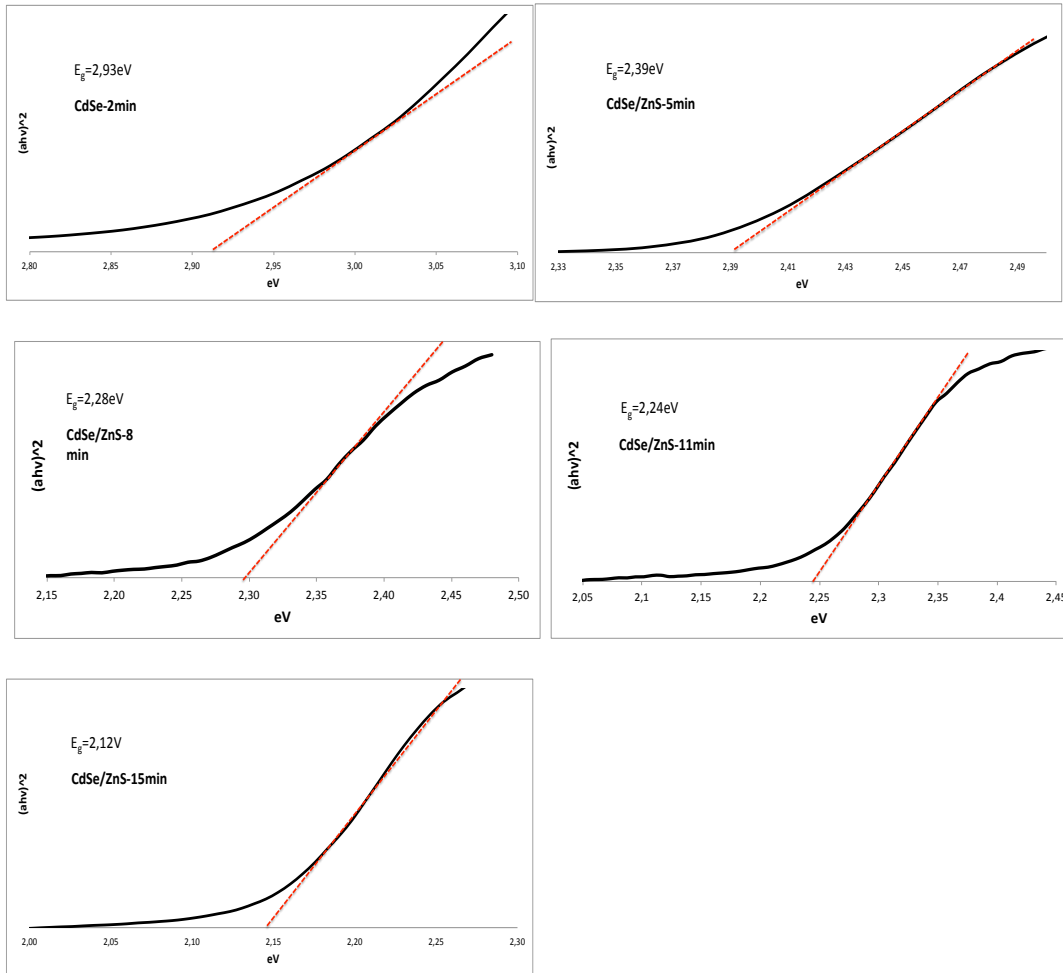


Figura 22. Relación del tamaño respecto al coeficiente de extinción molar (ϵ) y su variación respecto al tamaño

Respecto a los valores obtenidos de bandgap óptico a través de los gráficos de Tauc (figura 23), se observa como el tamaño y el efecto de confinamiento cuántico de los electrones asociado afecta el valor de la banda prohibida, encontrando valores en el rango de 2,9 eV para puntos cuánticos de las síntesis realizadas con un tamaño reducido hasta un valor de 2,1 eV para el puntos cuántico de mayor tamaño (tabla 4), teniendo como referencia que el valor del bandgap para CdSe en bulk corresponde a 1,7eV⁵⁹.

a)



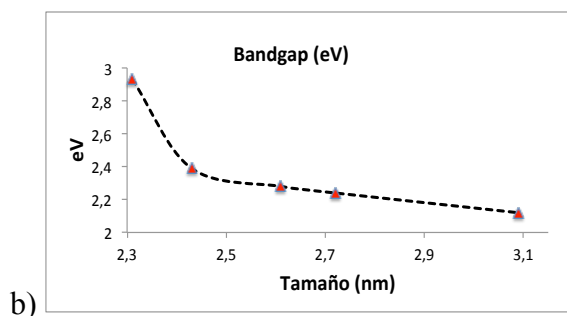


Figura 23. a) Gráficos de Tauc de los 5 fotocatalizadores sintetizados para la determinación del bandgap óptico. b) valores determinados del bandgap óptico respecto al tamaño.

Muestra	Tamaño (nm)	Bandgap (eV)
CdSe-2min	2,3	2,93
CdSe/ZnS-5min	2,4	2,39
CdSe/ZnS-8min	2,6	2,28
CdSe/ZnS-11min	2,7	2,24
CdSe/ZnS-15min	3,0	2,12

Tabla 4. Banda prohibida (bandgap) de cada punto cuántico respecto al tamaño del núcleo

3.2.2 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA Y CALCULO DE RENDIMIENTO CUÁNTICO

Los valores obtenidos de rendimiento cuántico de fluorescencia corroboran la importancia de la capa en los procesos de excitación y relajación al incidir fotones sobre los PCs, teniendo en cuenta la tabla 5 y la figura 24. podemos observar que el porcentaje de rendimiento cuántico está relacionado con la proporción de capa, siendo mayor para puntos cuánticos con 2 capas y reduciendo su valor hasta llegar al núcleo descubierto, el cual posee el menor rendimiento. Es importante resaltar que las condiciones de síntesis, proporción de capa, purificación de cada fotocatalizador entre otros factores influyen en los resultados obtenidos, así como posibles variaciones en la temperatura³³.

La capa tiene un efecto de pasivación respecto a los defectos que surgen durante la síntesis en el crecimiento de los nanocristales, así como en su estabilidad posterior a su almacenamiento, en los puntos cuánticos sin capa estos defectos tienden a incrementarse con el transcurso del tiempo a nivel superficial generando pérdida de actividad en las propiedades ópticas y en la reactividad. Lo que reduce los procesos de excitación-emisión efectivos para radiar fotones al medio, derivando en otros fenómenos no radiativos, que reducen el rendimiento cuántico⁴¹.

Teniendo en cuenta la ecuación de rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ) que se presenta a continuación:

$$\Phi_x = \Phi_{st} \frac{1-10^{-A_{st}}}{1-10^{-A_x}} \times \frac{\eta_x^2}{\eta_{st}^2} \times \frac{I_x}{I_{st}} \quad (4)$$

Donde Φ_x y Φ_{st} son los rendimientos cuánticos de la muestra y del estándar, A y A_{st} son los valores de absorbancia a la longitud de onda de excitación de la muestra y el estándar, η_x y η_{st} son los índices de refracción de los solventes (muestra y estándar) y I y I_{st} son las integrales del espectro de emisión de la muestra problema y del estándar correspondientemente a la misma longitud de onda de excitación para la muestra y el estándar, encontrando los siguientes resultados para los 5 fotocatalizadores de CdSe/ZnS:

MUESTRA	Tamaño (nm)	Nº Capas ZnS	%Rendimiento(Φ)
CdSe-2min	2,3	-	7
CdSe/ZnS-5min	2,4	2	43
CdSe/ZnS-8min	2,6	2	70
CdSe/ZnS-15min	3,0	1	33
CdSe/ZnS-11min	2,7	1	20

Tabla 5. Tamaño del núcleo de puntos cuánticos CdSe/ZnS, número de capas de ZnS y rendimiento cuántico de fluorescencia.

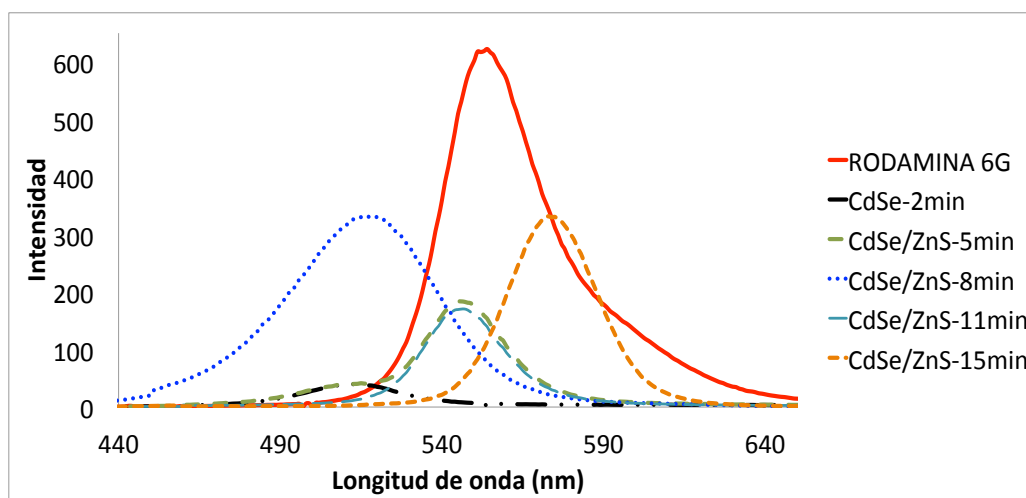


Figura 24. Espectro de emisión de los 5 fotocatalizadores sintetizados comparados con el estándar de Rodamina 6G.

Los puntos cuánticos con 2 capas de ZnS presentan el mayor rendimiento cuántico evidenciando un alto confinamiento de par electrón-hueco en el núcleo afectando los procesos de transferencia de carga al medio, así como procesos de pasivación superficial (reducción de posibles defectos), permitiendo evitar la oxidación del núcleo, que conllevaría a una pérdida significativa de fluorescencia.

Teniendo presente el papel de la capa de ZnS se observa el menor rendimiento para el punto cuántico que posee el núcleo descubierto (CdSe 2-min), siendo el que probablemente presenta mayor número de defectos superficiales que derivan en procesos no radiativos como los mostrados en el diagrama de Jablonski⁴⁹ (figura 17), dentro de estos podemos mencionar conversión interna y relajación vibracional, además de la formación de trampas electrón-hueco.

A nivel fotocatalítico la fluorescencia es un parámetro que permite de manera indirecta analizar algunos aspectos relacionados con la cristalinidad y defectos a nivel de superficie asociados a la síntesis. Sin embargo, este parámetro no está ligado de manera decisiva a

una mayor o menor actividad fotocatalítica, ya que todos los materiales presentan fluorescencia y un rendimiento cuántico variable asociado a la proporción de ZnS, que como se explicara posteriormente dependiendo de su relación con el tamaño del núcleo favorece o reduce la transferencia de carga al medio y la actividad catalítica.

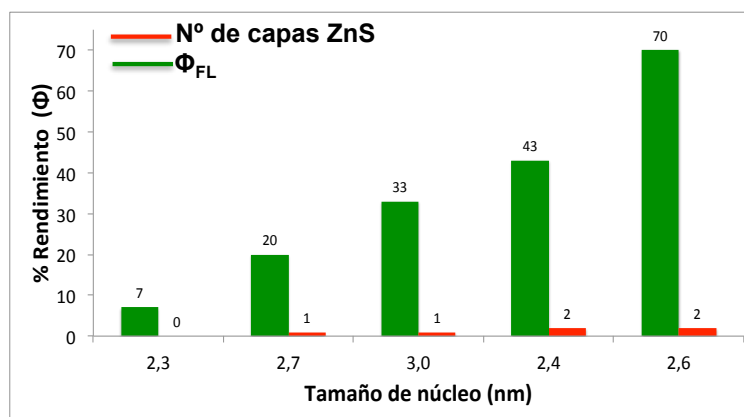


Figura 25. Rendimiento cuántico de fluorescencia respecto al número de capas de ZnS y el tamaño del núcleo de los 5 fotocatalizadores.

Para evaluar algunas de las propiedades de superficie de los PCs se realizaron otras medidas empleando como técnicas: DRX, FT-IR, RMN ^1H , RMN 2D-DOSY, TEM.

3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En la figura 26 se observa los difractogramas que corresponden a los 5 fotocatalizadores sintetizados, según los valores reportados de indexación se observan 3 señales características para puntos cuánticos de CdSe/ZnS que corresponden a los planos⁶⁰ (111), (220) y (311) para los ángulos de 25°, 43° y 52° en 2θ , la estructura cristalina según los planos mencionados anteriormente y sus respectivos ángulos indican un sistema tipo blanda de ZnS.⁶¹, adicionalmente al emplearse un ligando tipo X (ácido oleico) indica un crecimiento favorable para este tipo de estructura cristalina. Los fotocatalizadores con 1 capa de ZnS y sin capa muestran señales en 25° plano (111), adicionalmente se observa

otro pico en 43° plano (220) y finalmente un pico en 52° plano (311), que son los que en encuentran reportados por otros investigaciones⁶².

Los 2 fotocatalizadores que presentan 2 capas de ZnS, muestran un desplazamiento aproximado entre uno y dos grados hacia ángulos mayores respecto al primer pico⁶⁰ ubicado en 25° plano (111), de igual manera en los planos (220) y (311) se observa el mismo efecto con corrimiento hacia ángulos mas grandes. Al comparar los valores obtenidos en los difractogramas, se aprecia como la capa afecta las señales obtenidas mostrando una tendencia de desplazar hacia valores mayores al comparar las señales del núcleo sin capa. Según algunos investigadores como se explica a continuación, este efecto se encuentra relacionado a una compresión del núcleo de CdSe por efecto de la capa, lo cual induce un cambio en la cristalinidad.

Respecto a la forma de los picos en todos los difractogramas, se observa un ensanchamiento a media altura del máximo de cada pico, que es característico de materiales a escala nanométrica por efecto de masa reducida que compone el área cristalina del núcleo/capa de cada punto cuántico, este cambio es causado según algunos autores por la tensión que genera la compresión del núcleo de CdSe por la capa de ZnS. Teniendo presente que el ZnS tiene un parámetro de red más pequeño ($a = 3.777\text{\AA}$, $c = 6.188\text{\AA}$) respecto al CdSe ($a = 4.299\text{\AA}$, $c = 7.010\text{\AA}$)⁶³.

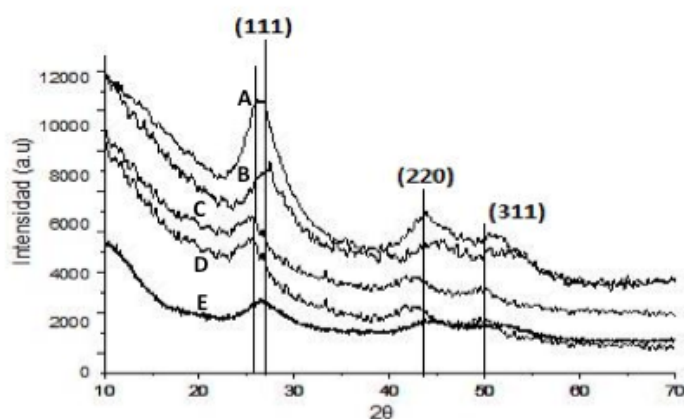


Figura 26. Difractogramas de los 5 fotocatalizadores y sus planos cristalográficos.

El tamaño teórico calculado emplea el primer pico (señal de 25° en 2θ) siendo la de mayor intensidad que corresponde al plano (111), aplicando la ecuación de Scherrer⁶⁰:

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (5)$$

Muestra	Angulo (2θ)	FWHM	Tamaño CdSe (nm)	Tamaño CdSe/ZnS (nm)
CdSe-2min	25,37	4,02	2,0	-
CdSe/ZnS-5min	27,37	3,46	-	2,4
CdSe/ZnS-8min	26,44	3,42	-	2,4
CdSe/ZnS-11min	25,21	3,39	-	2,4
CdSe/ZnS-15min	25,75	2,66	-	3,1

Tabla 6. Tamaño del núcleo de puntos cuánticos CdSe/ZnS, a partir de la ecuación de Scherrer.

Los datos calculados por este método corresponden posiblemente a parte del área cristalina de los puntos cuánticos (núcleo/capa) pero no al grano completo, ya que no es posible asegurar que el material en su totalidad posea cristalinidad uniforme, por lo cual lo reportado difiere ligeramente del cálculo basado en el espectro UV-Vis empleando el primer pico excitónico de cada punto. Adicionalmente se sugiere que estos valores son aproximaciones al comparar con la distribución de tamaños que no es uniforme para cada fotocatalizador en su totalidad lo cual fue corroborado a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Según lo reportado en algunas investigaciones, el tamaño obtenido de la fórmula de Scherrer es el tamaño promedio o "aparente" de un cristalito y no es necesariamente el mismo tamaño de partícula⁶⁰. Sin embargo basado en los valores obtenidos de tamaño y la forma de las señales, es posible afirmar que se trata de nano partículas, y que poseen cristalinidad al presentar los planos y forma de señal reportadas en la literatura.

3.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE PUNTOS CUÁNTICOS DE CdSe/ZnS

En la figura 27a se muestra el espectro FT-IR del ácido oleico libre⁶⁴, en este espectro se puede evidenciar la presencia de las bandas características del grupo metil $-CH_2$ con dos picos pronunciados entre los 2900 y 2800 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de estiramiento simétrica y asimétrica del grupo $-CH_2$, así mismo se observa una banda ensanchada en los 3300cm^{-1} procedente del estiramiento del enlace O-H del $-COOH$, y dos picos a los 1370 cm^{-1} y 720 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del enlace $-C-O$ y la flexión $-CH_2$ del grupo carboxílico.

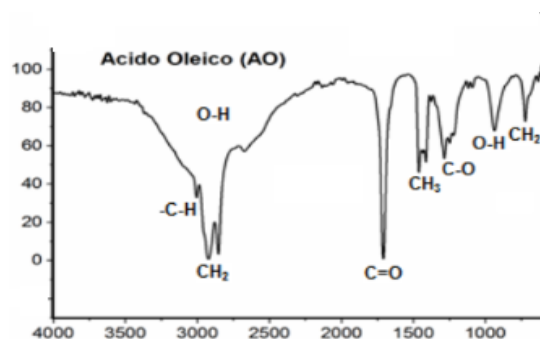
En la figura 27b se observa el espectro infrarrojo de cada uno de los puntos cuánticos sintetizados, encontrando de manera mayoritaria las señales características del agente coordinante (ácido oleico) y su interacción con la superficie de cada punto cuántico. En los 5 fotocatalizadores sintetizados se observan las siguientes bandas: 2 señales de gran intensidad entre $2935\sim 2915\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de $-CH_2$ del ácido oleico, de igual manera se observa la disminución de intensidad en la señal que corresponde al carbonilo ($C=O$) entre 1690 cm^{-1} y 1750 cm^{-1} respecto al ácido oleico libre, y su corrimiento a valores de menor energía al estar desprotonado el ácido, formando dos bandas de intensidad media, alrededor de 1560 y 1470 cm^{-1} con una separación de bandas aproximadamente de 95 cm^{-1} que corresponden al carboxilato (COO^-), las anteriores señales muestran una posible formación bidentada entre el ácido oleico con la superficie del punto cuántico, las señales mencionadas anteriormente aparecen resumidas en la tabla 7 como medio comparativo.

Las señales mencionadas anteriormente son predominantes en los espectros de los fotocatalizadores CdSe/ZnS-5min, CdSe/ZnS-11min, CdSe/ZnS-15min, donde se observa de manera clara la formación de las bandas de carboxilato, respecto a los espectros CdSe/ZnS-8min y CdSe/ZnS-2min, se observa sobreposición señales que corresponden a trazas de humedad y dióxido de carbono, adicionalmente están bandas no están bien definidas, lo anterior es efecto de la cantidad de muestra empleada y la precipitación de

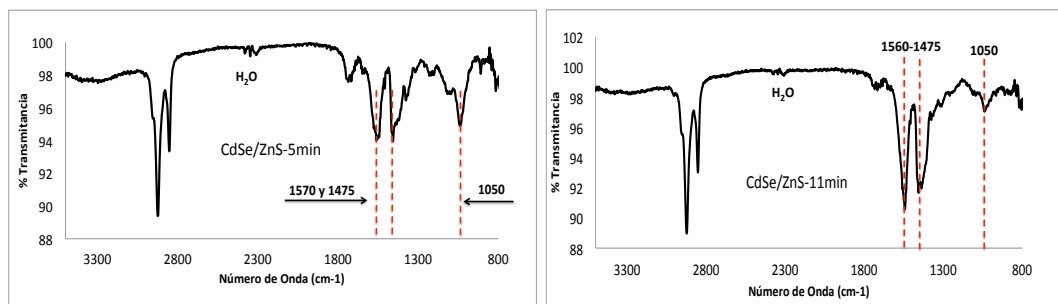
cada fotocatalizador, además de las trazas mencionadas. Sin embargo en todos los espectros se observa desaparición de la señal $C=O$ con lo cual es posible afirmar que no se tiene ácido oleico libre y que se efectúa la coordinación del ligando sobre la superficie del material con la aparición de la bandas de carboxilato.

Las trazas de humedad y de dióxido de carbono de algunos de los espectros, es un aspecto recurrente en esta clase de materiales, ya que no es posible deshidratar las muestras empleando calor, además de la humedad por el uso de pastillas de KBr y posibles rastros de humedad en la matriz de los puntos precipitados pueden generar esta clase de interferencias aun con el uso de desecador. Adicionalmente respecto a los cambios en la intensidad de la señal producto de la cantidad de muestra utilizada, es importante aclarar que la precipitación de los puntos cuánticos obtenidos producto de la síntesis genera una proporción menor a los 20 mg en masa y estos fueron empleados durante todo el proceso de caracterización, fotocátalisis, detección de especies oxidantes.

a)



b)



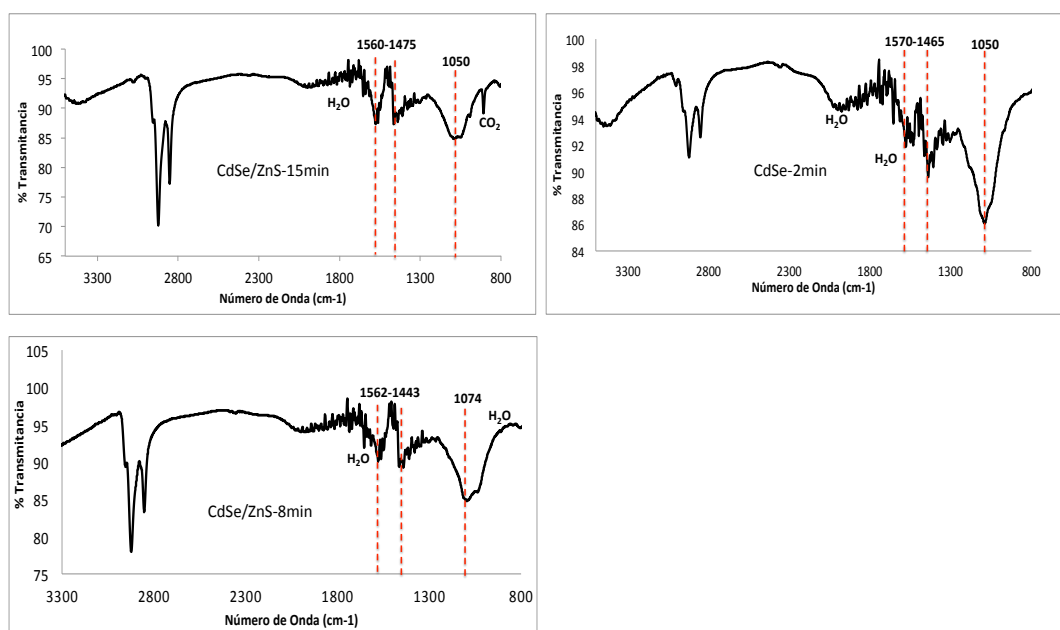


Figura 27. Espectros FT-IR de (a) Ácido oleico libre y (b) PCs de CdSe/ZnS

Ácido Oleico Libre		Ácido Oleico Coordinado	
Tensión -CH ₂	2924-2854 cm ⁻¹	Tensión -CH ₂	2924-2854 cm ⁻¹
Banda C=O	1710 cm ⁻¹	Banda C=O	-----
Banda C-O	1285 cm ⁻¹	Banda C-O	1050 cm ⁻¹
Banda -OH en el plano	1462 cm ⁻¹	Banda COO-Asimétrica	1560 cm ⁻¹
Banda -OH fuera del plano	937 cm ⁻¹	Banda COO-Simétrica	1455 cm ⁻¹

Tabla 7. Comparativo de las bandas en IR del ácido oleico libre respecto al CdSe/ZnS-AO.

3.5 RMN H Y DOSY

Como parte de la caracterización de superficie de los PCs y el efecto del ligante (ácido oleico) y su interacción se tomaron espectros RMN-H de cada uno de los fotocatalizadores sintetizados. En la figura 28, se puede observar el espectro RMN del PCs de CdSe/ZnS-Acido Oleico y del ácido oleico libre, en el cual se analizaron de manera comparativa las

señales que corresponden a cada fotocatalizador, al igual que el número de protones con sus desplazamientos químicos⁶⁵.

Al comparar las señales y los desplazamientos químicos del ácido oleico libre respecto a los PCs CdSe/ZnS-Ácido oleico, se observa que no existe variación en la señal ubicada a 0,9 ppm que corresponde a los hidrógenos de la posición 18 de la estructura, de igual forma para la señal en 1,28 ppm que corresponde a los hidrógenos de las posiciones 4,5,6,7,12,13,14,15,16,17 no se presentan cambios en su desplazamiento químico, esto se debe a su ubicación en la cadena del ácido oleico, ya que están distantes a la superficie del punto cuántico.

Respecto a los cambios de señal observados en el espectro de PC-AO, se observa que los hidrógenos ubicados en las posiciones: 2 en la región de 2,3 ppm, 3 en 1,6 ppm y los hidrógenos ubicados en 2,03 ppm (posición 8,11) tienen variaciones significativas respecto a su forma, al observar un ensanchamiento en la base de la señal (figura 29), que se debe a su posición en la cadena y la cercanía con el carboxilato, quien genera la coordinación con la superficie de los PCs. Esto indica como influye el entorno químico en el tiempo de relajación de los protones por esta interacción. Posteriormente se observa en la señal de 5,3 ppm que corresponde a los hidrógenos vinílicos de las posiciones 9,10, una reducción en su amplitud, comparativamente con lo observado en el ácido oleico libre, al cambiar el entorno químico debido a su interacción con los PCs⁶⁶.

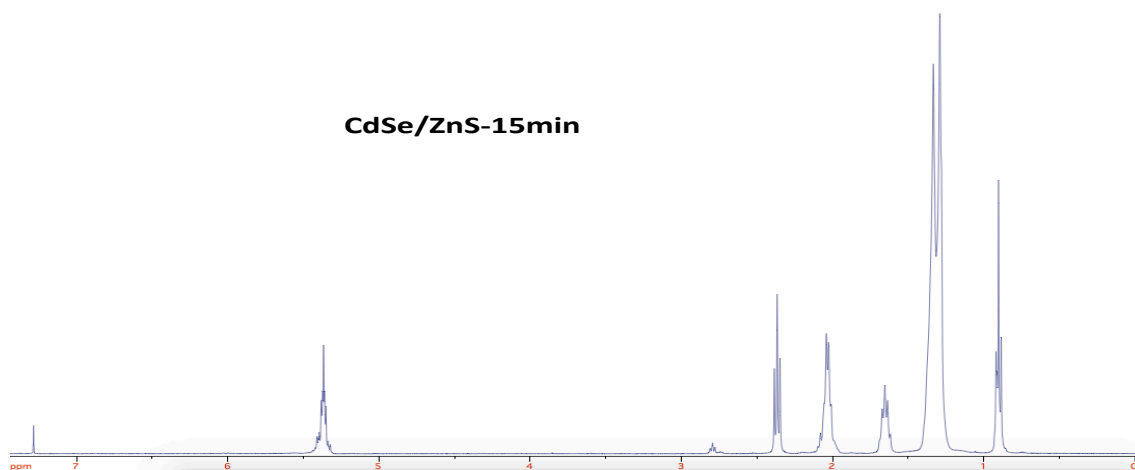
Finalmente podemos concluir respecto a las señales del espectro del ligando sobre la superficie del punto cuántico, que estas se ven influenciadas de manera parcial en su amplitud y forma pero no en su desplazamiento químico, lo anterior ha sido corroborado por algunos investigadores⁶⁷, al emplear ligandos de cadena larga como el ácido oleico⁶⁸.

Sin embargo los análisis anteriores solo pueden aplicarse a parte de los fotocatalizadores sintetizados (CdSe/ZnS-15min, CdSe/ZnS-11min, CdSe/ZnS-8min), ya que como se aprecia en los espectros, existe una alta pérdida de intensidad de la señal para las muestras CdSe/ZnS-5min y CdSe-2min, debido a los procesos de precipitación y purificación de cada material, al requerir un cambio de fase de la dispersión coloidal producto de la síntesis, a una fase sólida para posteriormente poder re-disolverlos en el solvente deuterado (CHCl_3 7,3 ppm), lo cual reduce la concentración de los puntos cuánticos en el solvente ya que pierden gran parte de su solubilidad por consecuencia de la pérdida de ácido oleico, y en consecuencia esto se manifiesta en la baja intensidad de la señal siendo esta proporcional a la concentración de analito.

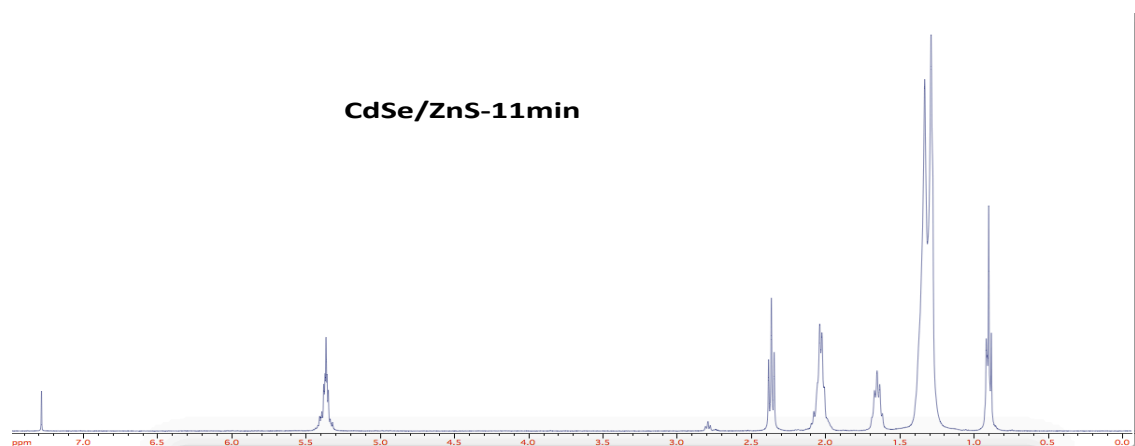
Teniendo en cuenta que los puntos cuánticos son un sistema que depende de la estabilidad de cada una de sus partes, el cambio de fase influye de manera significativa en sus propiedades, al ocasionar pérdida del ligando, generando cambio de la superficie, especialmente observado en una significativa reducción de solubilidad del material, por lo cual este análisis permitió evaluar parcialmente el comportamiento y propiedades de los fotocatalizadores.

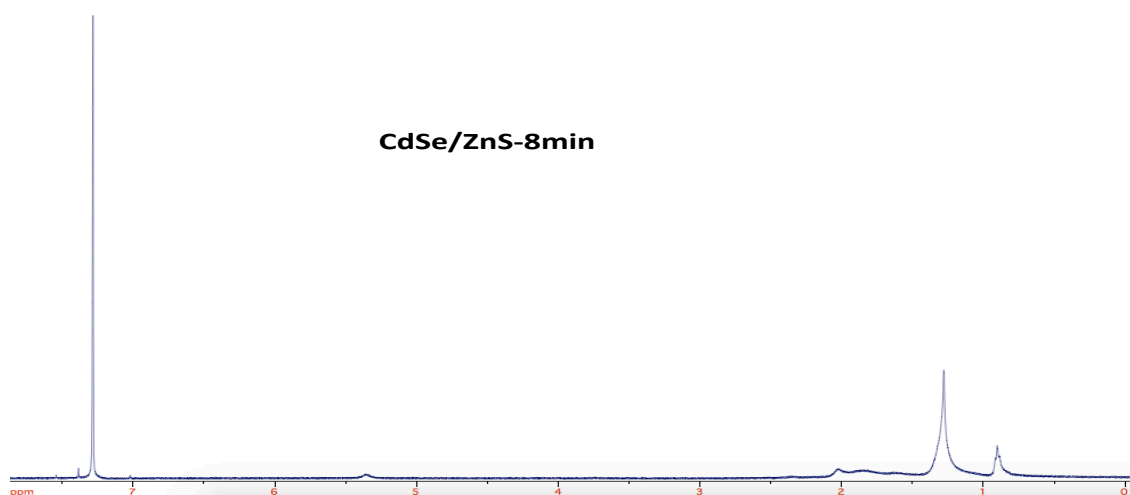
Por esta razón se utilizaron diferentes técnicas de caracterización, que permitan generar un análisis comparativo en sus propiedades ópticas y de superficie.

CdSe/ZnS-15min



CdSe/ZnS-11min





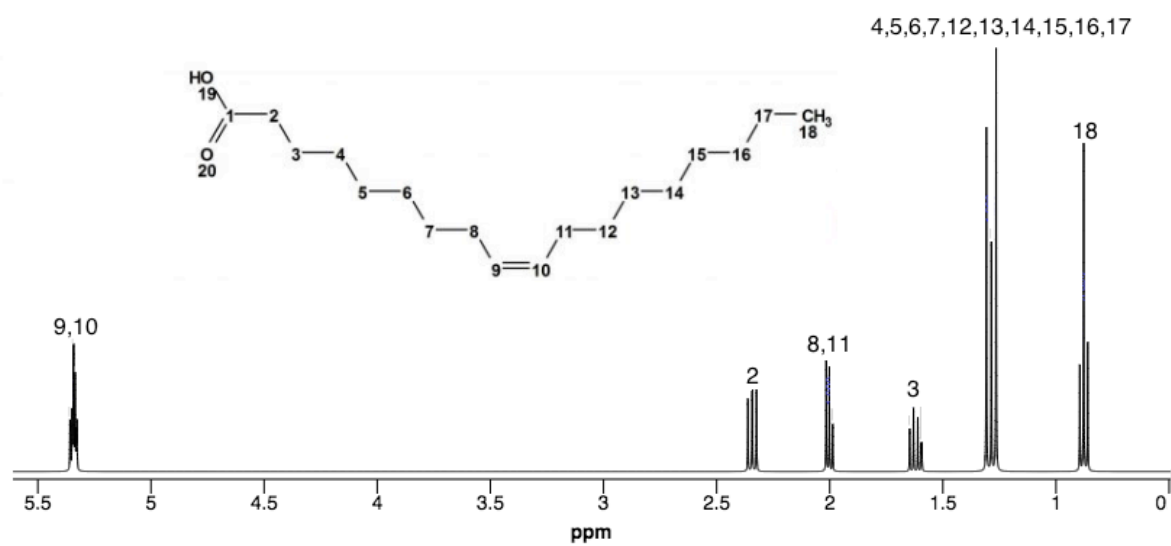
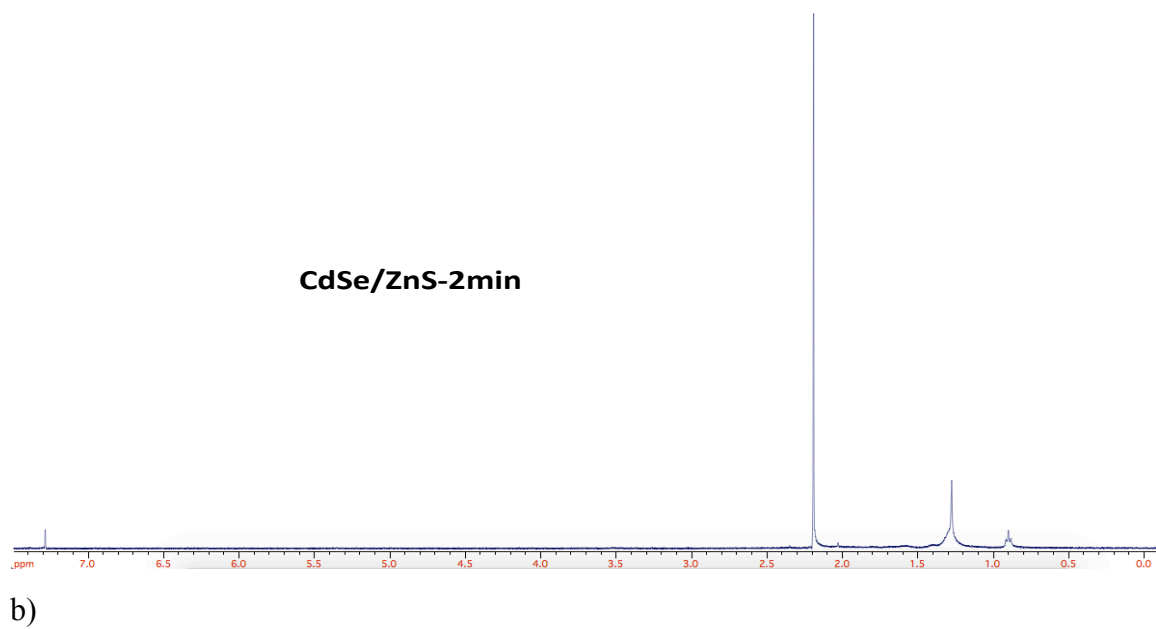


Figura 28 . Espectros RMN ^1H de (a) PCs de CdSe/ZnS-AO y (b) AO libre, en cloroformo deuterado.

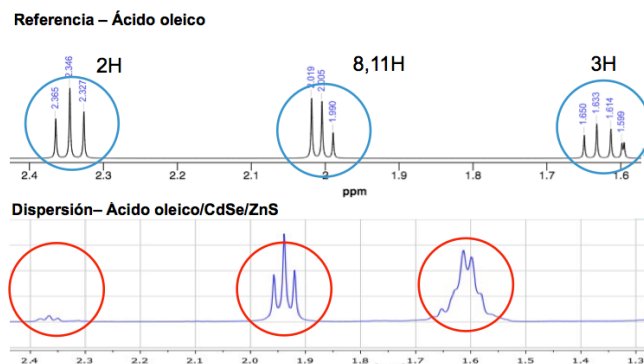


Figura 29. Ampliación de las señales espectros RMN ^1H del AO libre y de PCs de CdSe/ZnS-AO en cloroformo.

Los resultados obtenidos anteriormente permiten evaluar la estabilidad de los puntos cuánticos sintetizados, ya que uno de los parámetros mas significativos para mantener reactividad y propiedades ópticas de los PCs es la interacción del ligando coordinado sobre la superficie, que al modificarse se observaron en la desestabilización del sistema durante el análisis de los ciclos fotocatalíticos, encontrando por ejemplo el desplazamiento hacia el rojo en la señal del espectro de absorción, aglomeración, pérdida de fluorescencia por formación de defectos causados por la oxidación superficial al quedar desprotegido (formación de trampas electrón hueco). Los anteriores cambios surgen como factores propios del medio de reacción en la degradación del 2,4-DNP y la estructura de los puntos cuánticos empleados como fotocatalizadores.

3.5.1 DOSY

La técnica de difusión por RMN se suele denominar espectroscopia de difusión ordenada (DOSY), surge como una variante del RMN- ^1H al combinar pulsos de radiofrecuencia utilizados en la espectroscopia de RMN convencional con variaciones de campo magnético que codifican información espacial. La secuencia de pulsos se repite varias veces (usualmente 32) incrementando la intensidad del gradiente de campo y manteniendo

los retardos en los tiempos, esto busca separar las señales de RMN de diferentes especies de acuerdo con su coeficiente de difusión⁶⁹. analizando el decaimiento de la señal para extraer un conjunto de coeficientes de difusión con los que sintetizar el dominio de difusión de un espectro DOSY.

3.5.1.1 Estimación del tamaño de partícula

Una de las aplicaciones mas comunes que emplean esta técnica consiste en permitir estimar los componentes de una mezcla basados en la constante de auto difusión (m^2s^{-1}), relacionada con el tamaño molecular que poseen los componentes que la conforman⁷⁰, teniendo un valor mayor para aquellas moléculas pequeñas en solventes de baja viscosidad respecto a moléculas grandes en solventes mas viscosos. El tamaño se puede determinar empleando la ecuación de Stokes Einstein⁷¹:

$$R_H = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (6)$$

Donde R_H es el radio hidrodinámico en metros, k es la constante de Boltzmann ($1.380 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T es la temperatura en Kelvin, η es la viscosidad de la solución en mili Pascal segundos y D es la constante de autodifusión obtenida del espectro DOSY en m^2/s .

La tabla 8 muestra los resultados obtenidos de las medidas realizadas en los 5 fotocatalizadores, empleando como solvente cloroformo deuterado (CDCl_3), se pueden encontrar medidas cercanas a los valores calculados a través de TEM y cercanas a las calculadas a través del espectro de absorción haciendo uso de la ecuación de Peng, para la mayoría de las muestras.

Muestra	D_{DOSY} (m^2/s)	η (mPa s)	$R_{\text{H/DOSY}}$	Diámetro (nm)
CdSe/ZnS-15min	$1,3 \times 10^{-10}$	0,536 a 298,5K	3,0 nm	6,0
CdSe/ZnS-11min	$2,3 \times 10^{-10}$		1,8 nm	3,6
CdSe/ZnS-8min	$4,0 \times 10^{-10}$		1,0 nm	2,0
CdSe/ZnS-5min	$5,7 \times 10^{-10}$		0,7 nm	1,4
CdSe-2min	$6,0 \times 10^{-10}$		0,6 nm	1,4
Ácido Oleico	$6,5 \times 10^{-10}$		0,6 nm	-

Tabla 8. Radio hidrodinámico y tamaño de los puntos cuánticos de CdSe/ZnS – Ácido oleico del espectro RMN-DOSY.

Todos los cálculos realizados anteriormente tienen como referencia el valor reportado para de viscosidad del cloroformo deuterado (0,536 mPas a 25°C), adicionalmente es importante resaltar que el radio hidrodinámico no solamente incluye el valor del núcleo/capa sino adicionalmente el valor del ligando (ácido oleico) vinculado a la superficie. Los valores obtenidos anteriormente, están relacionados con la proporción de agente coordinante sobre la superficie, afectándolo otros factores del experimento como la temperatura, concentración y dispersión de los puntos cuánticos en el solvente deuterado.

Al realizar un análisis comparativo con las metodologías utilizadas para estimar el tamaño de los PCs (DRX, TEM, UV-VIS) se encuentran variaciones, teniendo en cuenta que los PCs tienen una superficie dinámica y no es posible asegurar de manera completa que durante el tratamiento de la muestras para su análisis no se hayan modificado parte de su estructura o que las condiciones (temperatura, agitación) no hayan podido variar durante la medición de la señales en RMN-DOSY para cada fotocatalizador. Sin embargo el uso de DOSY como técnica permite a diferencia de las mencionadas anteriormente, incluir no solo el diámetro del núcleo/capa, también permite en la medida de tamaño calcular el tamaño de sistema núcleo/capa y agente coordinante.

Para las muestras marcadas como CdSe/ZnS-5min y CdSe-2min, los valores son muy bajos como posible resultado de la pérdida excesiva de ligante (ácido oleico) por efecto de los procesos de precipitación y purificación realizados para poder realizar la redisolución en el solvente deuterado, esto se evidencio en pérdida parcial de la solubilidad. En las muestras restantes los valores de diámetro de los fotocatalizadores de CdSe/ZnS están cercanos a los diámetros calculados a través de las otras técnicas presentadas en esta investigación, teniendo en cuenta que existe un incremento por efecto del tamaño del agente coordinante, que al determinarlo tiene un radio hidrodinámico de 0,63 nm para el ácido oleico.

Es importante resaltar que para que ocurra la precipitación de los PCs se debe cambiar la polaridad del medio de los PCs, lo que conlleva a retirar parcialmente algunas moléculas del agente coordinante que recubren la superficie, esto se hace disolviendo los PCs empleando cloroformo, y posteriormente incrementando la polaridad a la mezcla anterior haciendo uso de acetonitrilo.

Adicionalmente con el propósito de retirar todas las posibles trazas de solvente y evitar la redisolución de los PCs en fracciones ocluidas de los solventes empleados, se realizan lavados con metanol/acetona para concluir la purificación, los espectros RMN-H de algunas muestras evidencian trazas de solventes como la acetona. Las señales que se observan en los espectros DOSY no presentan corrimientos respecto a los desplazamiento químicos que se observan en el ácido oleico, por lo cual se puede apreciar que las moléculas de ligando presentes en la superficie presentan estabilidad, al estar coordinadas y esto también se confirma tanto con los espectros IR así como con las propiedades ópticas como la fluorescencia, que se mantiene cuando los puntos cuánticos son estabilizados por el ligando correspondiente.

Los tamaños calculados con esta técnica permiten evidenciar de manera aproximada el tamaño de los cinco fotocatalizadores sintetizados, corroborando que se encuentran en un

rango inferior a los 10 nm, y que presentan estabilidad respecto a sus propiedades de superficie, siempre que se encuentren en dispersión coloidal y no se vean afectados por cambios fuerte en el medio en el que se utilicen.

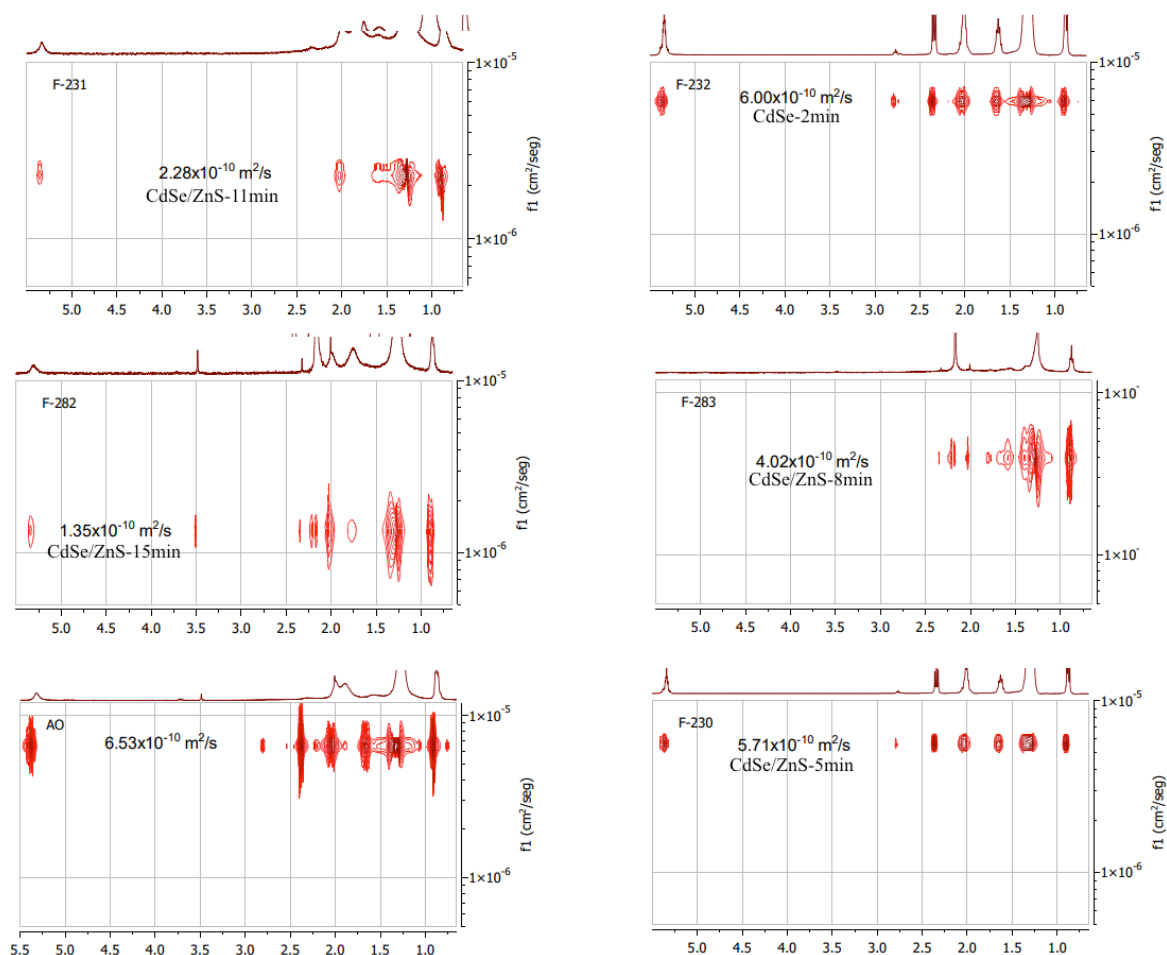


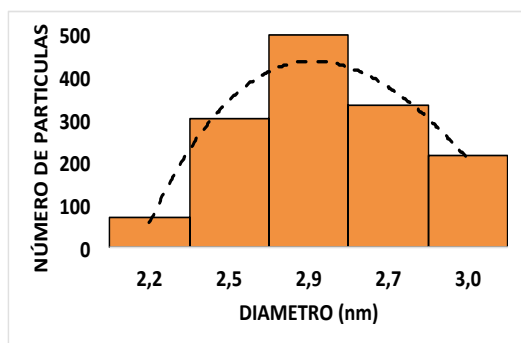
Figura 30. Espectro DOSY de los 5 fotocatalizadores y del ácido oleico telibre, evidenciando los coeficientes hidrodinámicos y las señales correspondientes a sus desplazamientos químicos.

Respecto a la dispersión de tamaños encontrados a través de TEM y los histogramas que muestran su variación, podemos también observar que las muestras con los radios hidrodinámicos mas bajos corresponden a las síntesis que tienen de forma mayoritaria poli dispersión, los valores de tamaños calculados de los puntos cuánticos haciendo uso de la técnica RMN-DOSY muestra como resultado el promedio de los tamaños que se encuentran en cada fotocatalizador analizado, por lo cual estos valores se toman como referencia de un estimado aproximado del diámetro que tienen el ácido oleico coordinado con la superficie de los PCs.

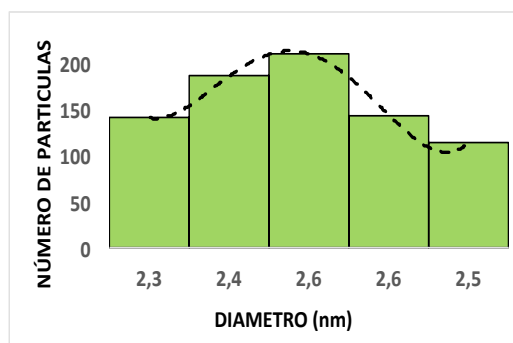
3.6 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Como parte de la caracterización de los PCs sintetizados se realizaron análisis de microscopia electrónica de transmisión, y de esta manera corroborar el tamaño de los nanocristales y su dispersión⁷², para esto se analizaron los 5 fotocatalizadores sintetizados, precipitando los PCs del medio orgánico en solución en el que se encuentran. El análisis se realizo empleando el software imageJ y posteriormente con los datos obtenidos se construyeron los siguientes histogramas para relacionar los rangos de tamaños aproximados según lo representa la siguientes graficas:

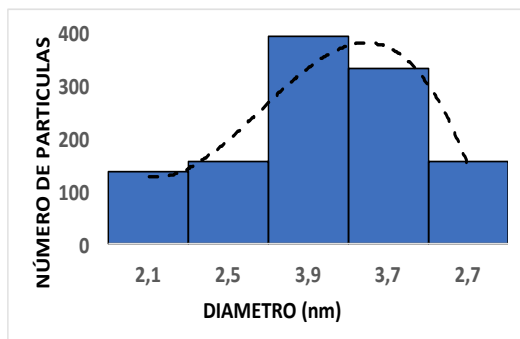
a) CdSe/ZnS-8min



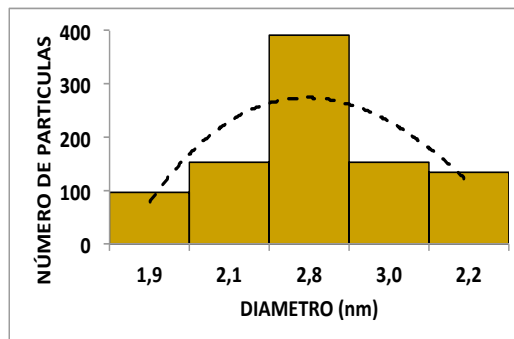
b) CdSe/ZnS-5min



c) CdSe/ZnS-15min



d) CdSe/ZnS-11min



e) CdSe-2min

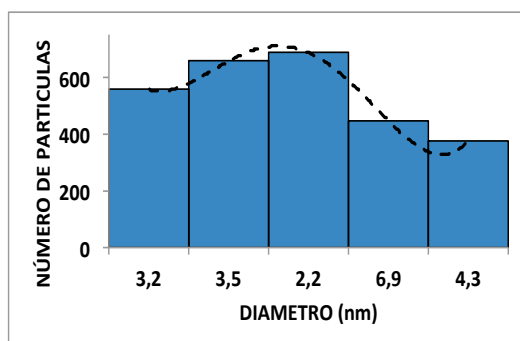


Figura 31. Histogramas de distribución de los tamaños de los 5 fotocatalizadores sintetizados, y sus correspondientes tamaños respecto al conteo del número de partículas

Según lo encontrado en los análisis realizados (figura 31), se observa que los fotocatalizadores tienen tamaños entre 1,9 nm y 6,9 nm, teniendo presente que los valores obtenidos corresponden al núcleo/capa de CdSe/ZnS.

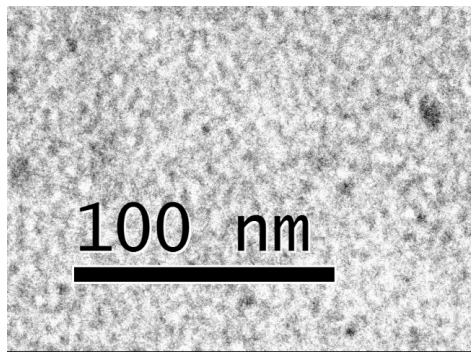
Respecto a los valores obtenidos se evidencia dispersión en el tamaño de los nanocristales, encontrando una variación de tamaños de partícula al relacionar el conteo respecto a su diámetro, esto también se corrobora con los espectros de fluorescencia obtenidos, ya que muestran un ensanchamiento de banda que indica poli dispersión⁷³.

Las causas que pueden explicar estas variaciones se relacionan con las condiciones de síntesis (formación del núcleo-capa)⁷⁴, teniendo en cuenta que se hizo variación de las proporciones de los reactivos y los tiempos de crecimiento como variables que afectan la cinética (nucleación y crecimiento), adicionalmente teniendo en cuenta posibles variaciones en la temperatura del medio de reacción y la velocidad de adición de los precursores influyen en el resultado. Según las proporciones de selenio empleadas, al ser mayoritarias respecto a la cantidad de cadmio, se ven favorecidas las propiedades ópticas (pocos defectos) pero reducida la velocidad de nucleación, lo que pudo generar diferentes velocidades de crecimiento y con ellos diferentes tamaños.

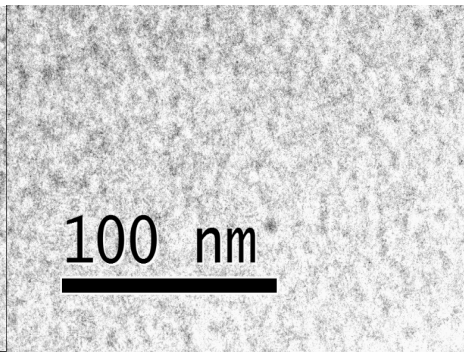
De manera general respecto a las micrografías obtenidas, se observa que las síntesis corresponden a nano materiales clasificados como puntos cuánticos, con tamaños inferiores a los 10 nm y valores cercanos a los calculados a través del espectro de absorción (espectroscopia UV-Vis), con variaciones bajas en su tamaño basado en la distribución mayoritaria mostrada en los histogramas, y una desviación de tamaño aproximada entre un 5 a 10 %, al comparar los valores obtenidos de los diámetro haciendo uso de ecuaciones semi empíricas como la de Peng, de igual manera los tamaños están relacionados con lo calculado a través de DRX, teniendo en cuenta que los valores de TEM corresponden al núcleo/capa y los calculados con el espectro de absorción y de DRX corresponden al núcleo únicamente.

La siguiente imagen representa las micrografías de los fotocatalizadores analizados colocando como referencia de tamaño la escala de 100 nm.

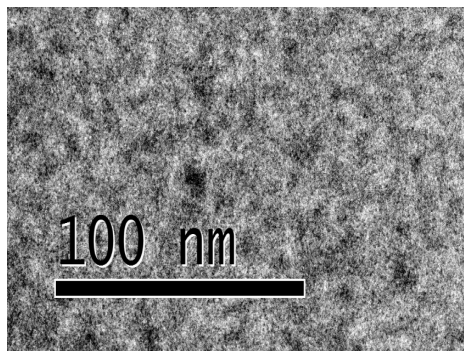
CdSe/ZnS-15min



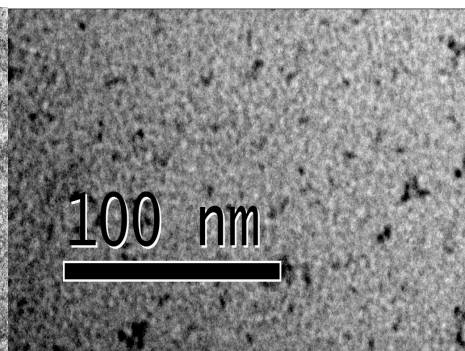
CdSe/ZnS-11min



CdSe/ZnS-8min



CdSe/ZnS-5min



CdSe-2min

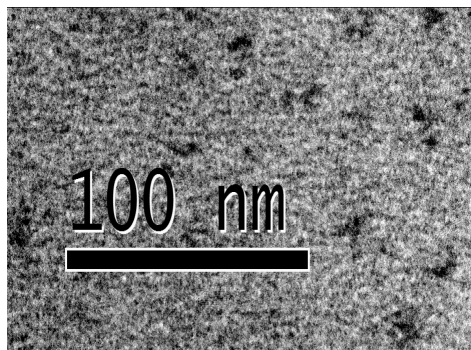


Figura 32. Imagen de puntos cuánticos a escala de 100 nm haciendo uso de microscopia electrónica de transmisión

3.6.1 COMPARATIVO DE TAMAÑO POR UV-Vis, DRX, RMN-DOSY, TEM

Para caracterizar el tamaño de los 5 fotocatalizadores sintetizados, se hizo uso de 4 técnicas que a través de la evaluación de propiedades como: coeficiente de extinción molar, cristalinidad, radio hidrodinámico y diámetro de partícula y su distribución, permitieron de manera comparativa analizar los diferentes tamaños y su proximidad, teniendo en cuenta las limitaciones de las técnicas utilizadas como: propiedad usada en el fotocatalizador para realizar la medida, preparación y acondicionamiento de las muestras entre otras, que influyen en el procedimiento de cada muestra para su estudio.

De lo anterior se encontró (tabla 9) respecto a los valores obtenidos en las 4 técnicas aplicadas, un alto grado de correlación respecto a los tamaño calculados, ya que al compararlos se encuentran desviaciones bajas en la mayoría de las muestras. Sin embargo existen algunas excepciones que se han analizado de manera particular previamente, en la discusión de cada técnica que se presentan en este análisis comparativo.

Los valores obtenidos del espectro de absorción (UV-Vis) de las muestras y la determinación del tamaño al no necesitar precipitación, y teniendo presente que los experimentos realizados en la degradación del 2,4 DNP están también en solución, se utilizaron como punto de referencia comparativo, asumiendo que el tamaño calculado corresponde a los mas cercano respecto a la evaluación de la actividad fotocatalítica analizada.

Al observar los valores a través de DRX para calcular el tamaño, se evidencian desviaciones bajas posiblemente asociadas al grado de cristalinidad así como la dispersión de tamaños que se confirman en las micrografías y su distribución abordadas a través de TEM y el espectro de fluorescencia, el cual presenta un ensanchamiento característico de puntos cuánticos con dispersión de tamaño. Sin embargo al observar los difractogramas y

calcular los tamaños haciendo uso de la ecuación de Scherrer, podemos afirmar que los fotocatalizadores corresponden a puntos cuánticos con tamaños inferiores a los 10 nm en un rango muy cercano a los percibido en las otras técnicas.

El cambio de fase para el análisis de los fotocatalizadores introduce errores en algunas muestras evaluadas, por ejemplo haciendo uso de RMN-DOSY el agente coordinante (ácido oleico) afecta la medida, en especial por los procesos de precipitación y redisolución en el solvente deuterado, observado en dos de las muestras (CdSe-2min y CdSe/ZnS-5min) pérdida parcial de la solubilidad, generando desviaciones respecto al tamaño calculado, de igual forma para estas muestras los espectros de RMN-H presentan una en algunas señales atenuación en la intensidad de la señal lo que también corrobora perdida parcial del agente coordinante.

Finalmente los valores obtenidos haciendo uso de microscopia electrónica de transmisión (TEM) muestran que en todas las muestras sintetizadas existe dispersión de tamaños, en valores que van desde los 2 nm hasta los 6,9 nm con diferente proporción en el número de partículas en este intervalo, siendo reportados en este análisis los valores mayoritarios del histograma elaborado, estos valores incluyen el tamaño núcleo/capa de los PCs.

Comparativo tamaño (nm)					
Muestra	UV-Vis	DRX	TEM	Valor Promedio (nm)	Desviación estándar
CdSe-2min	2,3	2,0	2,2	2,1	0,12
CdSe/ZnS-5min	2,4	2,4	2,6	2,4	0,11
CdSe/ZnS-8min	2,6	2,4	2,9	2,6	0,28
CdSe/ZnS-11min	2,7	2,4	2,8	2,6	0,20
CdSe/ZnS-15min	3,0	3,1	3,9	3,3	0,49

Tabla 9. Tamaños obtenidos al comparar las técnicas empleadas para la caracterización de los puntos cuánticos de CdSe/ZnS

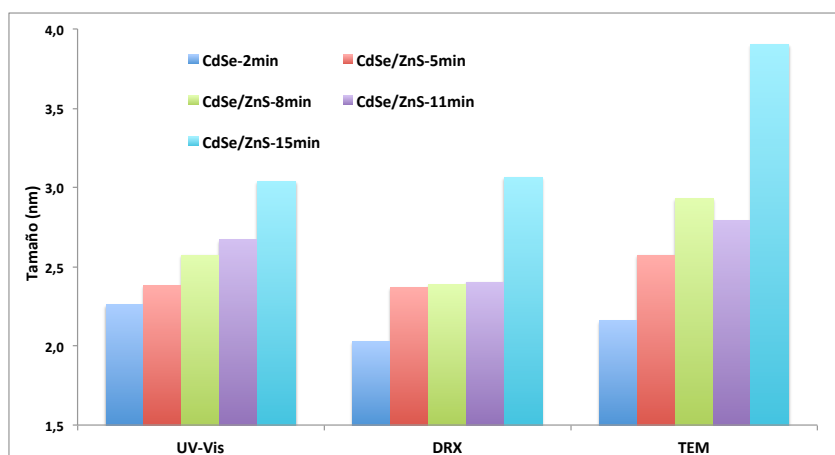


Figura 33. Comparativo tamaños vs técnicas empleadas al evaluar los 5 fotocatalizadores con diferentes tiempos de crecimiento.

3.7 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL 2,4-DNP CON PUNTOS CUÁNTICOS DE CdSe/ZnS

La figura 35 y 36 muestran la capacidad oxidante de los puntos cuánticos de CdSe/ZnS bajo irradiación con luz visible y en presencia de oxígeno, luego de 20 minutos logrando una rápida conversión del 2,4 DNP empleando el fotocatalizador con tamaño de 3,0 nm y una capa de ZnS, alcanzando un valor del 80%. En comparación del resultado anterior se encontró que el punto cuántico con tamaño de 2,7 nm y una capa alcanza una degradación del 57,1% y finalmente aquellos puntos con 2 capas o sin ningún recubrimiento presentan valores inferiores al 10% , exponiendo una menor capacidad oxidante. El blanco utilizado en cada prueba (2,4 DNP sin fotocatalizador) no presenta degradación en la oscuridad ni bajo irradiación.

Teniendo en cuenta los valores de conversión del 2,4 DNP se analiza que la capacidad de degradación de aquellos materiales con menor número de capas y un mayor tamaño de núcleo (figura 34), presentan mayor eficiencia fotocatalítica respecto a aquellos puntos con un tamaño núcleo menor y una mayor cantidad de capas, influyendo en la formación de especies oxidantes al reducir el confinamiento de los electrones en el núcleo, permitiendo

su movilidad hacia la superficie, sin estar limitada de forma excesiva por la pasivación superficial con la capa de ZnS cuando esta supera 1 capa.

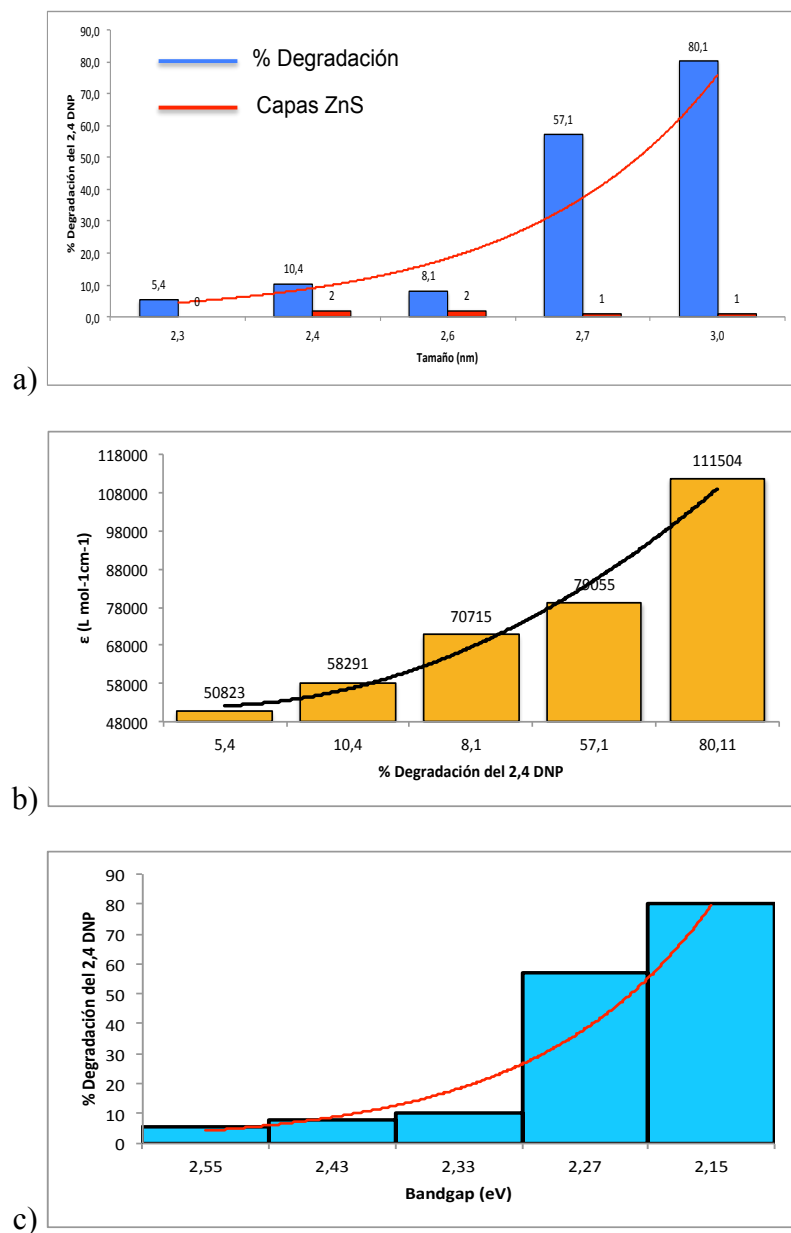


Figura 34. a) Efecto del tamaño y capa respecto a la actividad fotocatalítica en puntos cuánticos de CdSe/ZnS b) Relación del coeficiente de extinción molar en al degradación

del 2,4-DNP c) Relación de la energía de banda prohibida (bandgap) de cada fotocatalizador respecto a la degradación del 2,4-DNP

Adicionalmente se observa que los puntos cuánticos con menor tamaño presentan probablemente mayor número de defectos superficiales (formación de trampas electrón-hueco, baja cristalinidad, oxidación superficial, recombinación superficial), lo que conlleva a una baja capacidad de transporte de carga al medio para la formación de especies oxidantes, adicionalmente otro factor que influye en la actividad fotocatalítica es la proporción de la capa, ya que al incrementarse está (más de una capa), se confina con mayor fuerza el par electrón-hueco en el núcleo reduciendo las probabilidades de separación para poder interactuar con el medio, esto corresponde al hecho que los PCs tipo núcleo/capa clasificados como tipo I presentan este comportamiento, que se corrobora con una alta fluorescencia en los puntos cuánticos con 2 capas.

Considerando que el sistema fotocatalítico se encuentra en fase heterogénea y que el agua y el oxígeno son encargados de formar las especies oxidantes al interactuar con los huecos y electrones de la superficie, si quedan confinados en el núcleo no es posible degradar el 2,4 DNP. Lo anterior se puede observar en la figura 28 donde las 3 primeras líneas punteadas corresponden a fotocatalizadores con 0 y 2 capas (CdSe-2min, CdSe/ZnS 5min, CdSe/ZnS 8min) señalando una reducida capacidad fotocatalítica.

Se evidencia que sin capa no es posible estabilizar el núcleo y por ende estará sometido a reacciones y condiciones (figura 35) que lo degraden con mayor facilidad, hecho que se refleja al mostrar la menor eficiencia de conversión (5%) del contaminante y la menor fluorescencia (tabla 10).

Por esta razón se puede afirmar que la capa genera pasivación superficial, protegiendo el núcleo del medio externo, reduciendo la formación de trampas (electrón-hueco) que generan recombinación superficial y que influyen en la movilidad electrónica determinante en la actividad fotocatalítica.

De igual manera se encontró de las síntesis realizadas, que aquellos puntos que poseen valores de una capa de ZnS muestran la mayor capacidad fotocatalítica, al evitar un confinamiento excesivo y permitir la transferencia de carga hacia el medio sin desproteger el núcleo manteniendo una alta fluorescencia, siendo optimo un tamaño de núcleo de 3,0 nm y una capa con una tendencia constante de degradación en el tiempo, comparable otros fotocatalizadores que presentan un comportamiento similar al transformar materiales contaminantes como el 2,4 DNP⁷⁵.

Respecto al punto cuántico con un tamaño de 2,7 nm y una capa presenta un valor alto de actividad inicial, pero esta tiende a desaparecer rápidamente, posiblemente por un número mayor de defectos superficiales, un menor coeficiente de extinción molar ($79055 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) que reduce el aprovechamiento de la luz (figura 34), y una tasa mayor de oxidación de la superficie del núcleo/capa que lo desactiva, al compararlo con el punto cuántico de 3,0 nm poseen un mayor coeficiente de extinción molar ($111504 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) con lo cual una mayor probabilidad de transferir carga al medio y formar especies oxidantes, por lo cual presenta el mayor índice de conversión (80%).

Muestra	Nº Capa ZnS	Tamaño (nm)	% Degradación
CdSe-2min	-	2,3	5
CdSe/ZnS-8min	2	2,6	8
CdSe/ZnS-5min	2	2,4	10
CdSe/ZnS-11min	1	2,7	57
CdSe/ZnS-15min	1	3,0	80

Tabla 10. Tamaño del núcleo de puntos cuánticos CdSe/ZnS, número de capas (ZnS) y porcentaje de degradación.

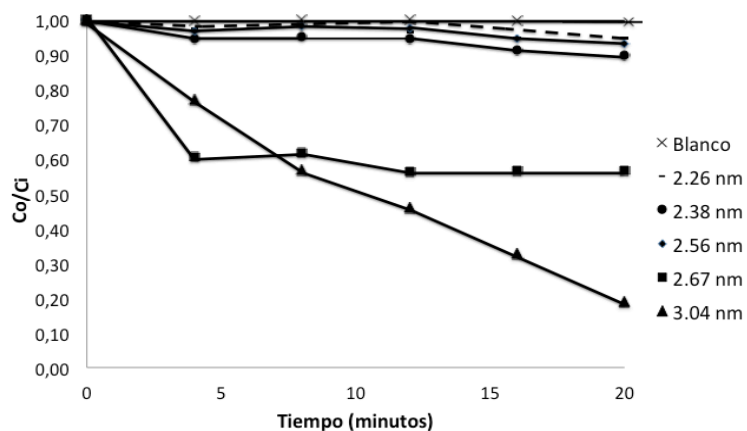


Figura 35. Comparativo de degradación de los 5 fotocatalizadores en un tiempo de 20 minutos

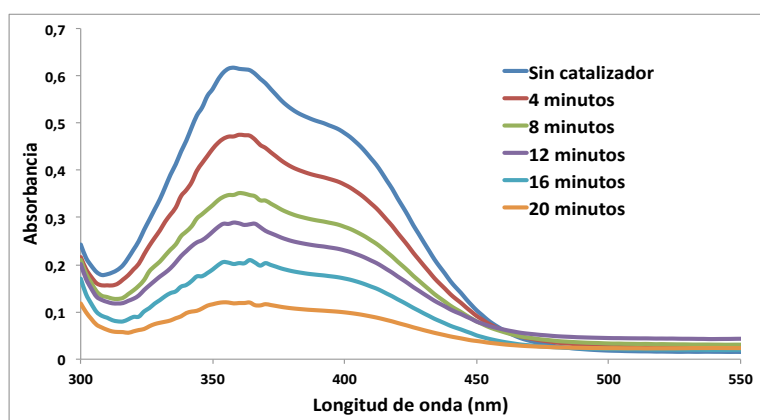


Figura 36. Espectro UV-Vis de la degradación del 2,4 DNP (λ_{max} 360nm) empleando el fotocatalizador CdSe/ZnS-15min en un tiempo de reacción de 20 minutos, haciendo uso de luz visible.

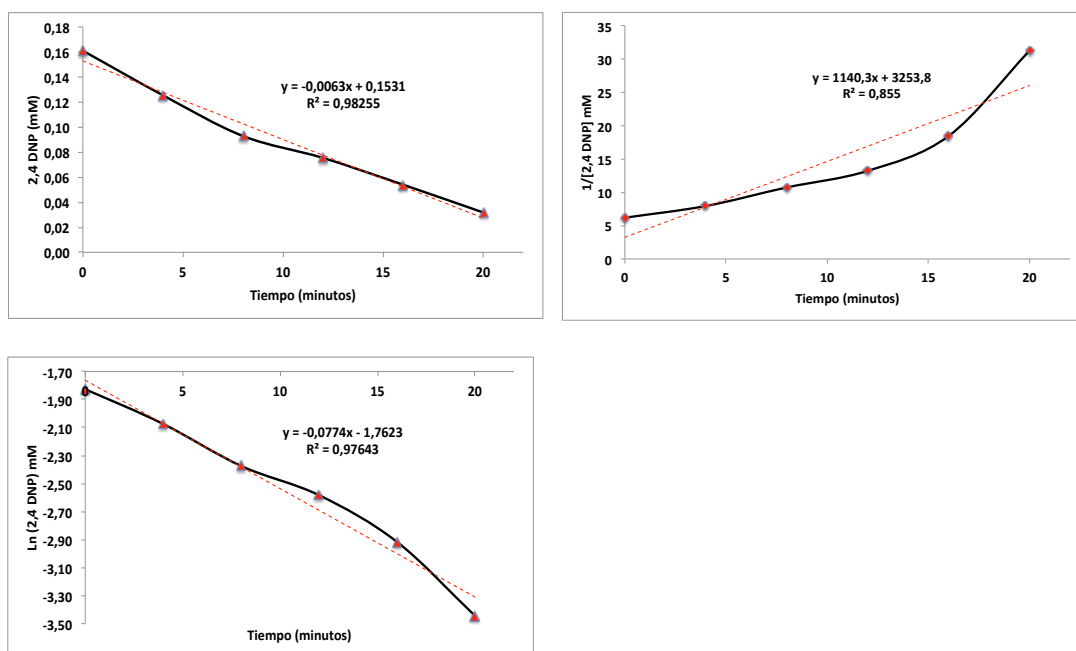


Figura 37. Análisis grafico de la cinética de reacción para el fotocatalizador CdSe/ZnS-15min al degradar el 2,4-DNP

Respecto a la evaluación cinética del fotocatalizador CdSe/ZnS-15min se encuentra que presenta una reacción de pseudo primer orden según el análisis grafico y asumiendo que la concentración del fotocatalizador permanece idealmente constante en el tiempo, encontrando un coeficiente de correlación de 0,982 para el grafico de la concentración vs el tiempo y un valor de 0,976 para el logaritmo de la concentración, lo cual indicaría que el mecanismo de oxidación del fotocatalizador se puede dar a nivel de superficie por el núcleo-capa del punto cuántico y una vez saturados los sitios activos, pasa a un mecanismo indirecto por formación de especies oxidantes al transferir carga al medio generando radical anión superóxido y radicales hidroxilo.

Teniendo en cuenta que no se encuentran estudios donde se haya realizado la elucidación del mecanismo fotocatalítico específico para esta clase de material, se asume que la degradación del 2,4-DNP se realiza por los 2 procesos mencionados anteriormente de manera conjunta⁷⁶, basados en las propiedades de los puntos cuánticos al tener un área

superficial grande (mecanismos directo) y la formación de especies oxidantes (mecanismo indirecto).

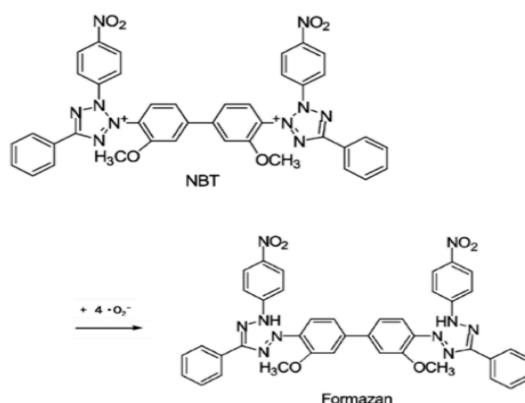
3.8 DETECCIÓN DE ESPECIES OXIDANTES

Se evaluaron dentro de los procesos fotocatalíticos realizados, la detección de especies oxidantes que evidencien las posibles rutas de degradación del 2,4 DNP , para esto se detectó la formación del anión superóxido y el radical hidroxilo⁷⁷.

3.8.1 DETECCIÓN DE ANIÓN RADICAL SUPEROXIDO ($O_2^{\bullet-}$)

La figura 40a muestra reacción del NBT con el anión superóxido para su detección y análisis⁵⁵, el producto resultante se conoce como formazan, siendo el resultado de la ruptura del anillo tetrazol por reducción con el anión superóxido y con esto un cambio de coloración en la molécula, que se caracteriza por formar un sólido azul-violeta insoluble en agua. Los resultado obtenidos indican una variación en la concentración del NBT (figura 40b), posterior a la remoción del formazan como precipitado, a través de centrifugación. El NBT en solución acuosa presenta estabilidad a la luz sin mostrar variaciones de concentración en el intervalo de tiempo evaluado durante las pruebas fotocatalíticas, la proporción en la que varía la concentración al adicionar los puntos cuánticos de CdSe/ZnS corresponde a un 24.4% respecto a la concentración inicial del blanco, en un periodo de tiempo de 20 minutos.

a)



b)

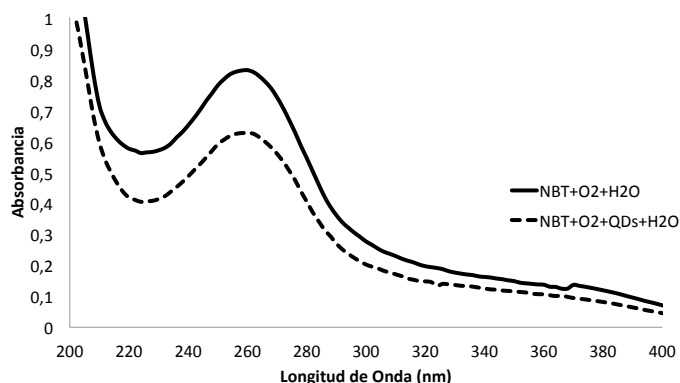


Figura 38. a) Reacción de detección del anión superóxido con NBT b) Espectro de absorción estándar NBT blanco (línea sólida) y NBT con PCs posterior a 20 minutos (línea punteada).

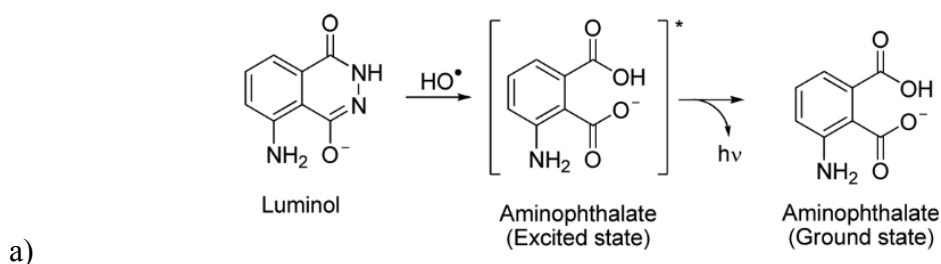
El resultado obtenido indica que los puntos cuánticos tienden a generar especies oxidantes al ceder electrones al medio el cual contiene oxígeno disuelto en agua, logrando favorecer la reacción⁵⁵ para la formación del radical superóxido, y posteriormente otras especies intermedias como el peróxido de hidrogeno. permiten llegar a la formación de radicales hidroxilo. Algunos reportes encontrados sobre investigaciones⁸¹ fotocatalíticas enfocadas en el tratamiento de materiales tóxicos, indican que el anión superóxido permite de

manera análoga al radical hidroxilo degradar órgano persistentes con estructuras similares al 2,4 DNP.

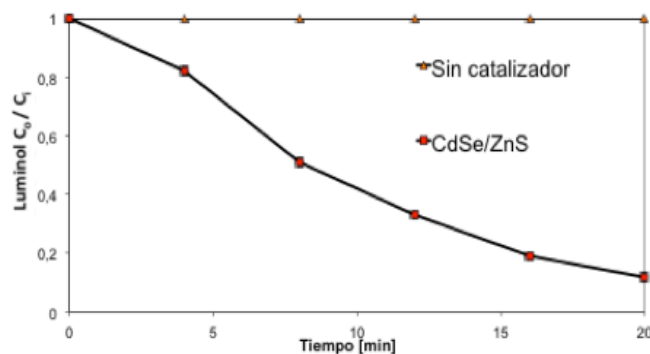
3.8.2 DETECCIÓN DE RADICALES HIDROXILO ($\text{-OH}\cdot$)

Los resultados obtenidos en la detección de radicales hidroxilo (figura 41a) muestran la capacidad de los puntos cuánticos de CdSe/ZnS para generar este tipo de especie oxidante, evaluada por un cambio de concentración del luminol al oxidarse como producto de su interacción con el radical hidroxilo hasta formar aminoftalato⁸², el seguimiento se realiza a través de espectroscopia de fluorescencia.

Encontrando que al adicionar fotocatalizador (figura 41b) ocurre un cambio progresivo en la concentración que tiende a reducirse (20% menor que el valor inicial) por efecto de la degradación del luminol, para corroborar lo anterior se adiciono junto con el fotocatalizador una solución de manitol que actúa como inhibidor del radical hidroxilo (figura 41c), encontrando un efecto de estabilización en la concentración de luminol posterior al minuto cinco, lo que evidencia que se detiene la oxidación del luminol por la formación de una trampa con manitol⁸³ y que la variación de la concentración del luminol surge por efecto de los radicales hidroxilos generados a través del fotocatalizador, ya que sin la presencia de fotocatalizador no hay variación en la concentración de la solución de luminol al exponerlo a la luz, permaneciendo constante.



b)



c)

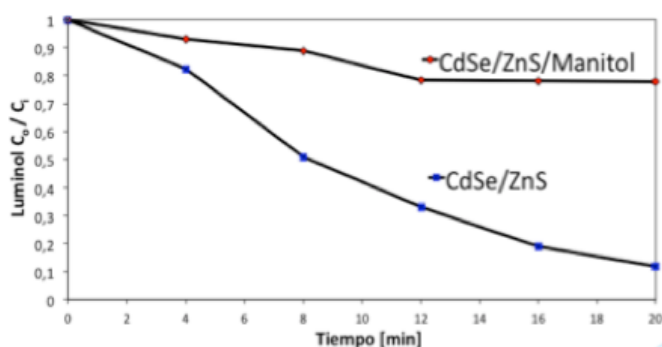


Figura 39. a) Reacción de detección radical hidroxilo empleando Luminol b) Degradación de luminol empleando PCs en un intervalo de 20 minutos y c) Degradación de luminol con PCs inhibida con manitol

Aunque los puntos cuánticos de CdSe/ZnS forman huecos, según algunas investigaciones⁸⁴ lo hacen en menor proporción al compararlos con otros fotocatalizadores para generar directamente radicales hidroxilo a partir de moléculas de agua del medio, por lo cual la ruta más probable de formación de los radicales hidroxilo este mediada a través del superóxido detectado a través del NBT.

Según la figura 41a la línea de tendencia que sigue la degradación del luminol a través de los puntos cuánticos tiene un comportamiento similar a la que presenta la degradación del 2,4 DNP (figura 35) por lo cual se puede afirmar que las especies oxidantes formadas a

través del fotocatalizador y el medio (agua y oxígeno atmosférico) siguen un tiempo de reacción similar y que este depende de las interacciones de la superficie de los puntos cuánticos con las moléculas cercanas.

El tiempo de vida de las especies oxidantes detectadas es muy corto debido a su alta reactividad y a estar condicionadas por el medio de reacción, por lo cual tienden a degradarse rápidamente generando moléculas más estables como por ejemplo los radicales hidroxilo que se fusionan formando peróxido de hidrógeno y este a su vez se descompone formando agua y oxígeno molecular, por otra parte el anión radical superóxido pierde fácilmente carga cediéndola al medio y regresando de esta manera a oxígeno molecular.

3.9 EVALUACIÓN DE LOS CICLOS FOTOCATALÍTICOS

En el análisis de estabilidad del fotocatalizador (figura 38) se utilizó la muestra CdSe/ZnS-15 minutos, ya que es la que presenta mayor capacidad de degradación entre los 5 catalizadores sintetizados, para este propósito se repitió de manera sucesiva la exposición del fotocatalizador a la luz visible y bajo las mismas condiciones de degradación del medio de reacción con el 2,4 DNP en un total de 5 periodos de 20 minutos cada uno, reciclando el fotocatalizador, y renovando únicamente el contaminante en cada nuevo ciclo, se determinó la concentración haciendo uso de espectroscopia UV-Vis haciendo un muestreo al finalizar cada ciclo y posteriormente al llegar a una pérdida excesiva de actividad (20%) se evaluó el fotocatalizador haciendo uso de espectroscopia UV-Vis y de fluorescencia.

Respecto al número de ciclos catalíticos se observa un apagamiento de la fluorescencia al completar el 5 ciclo catalítico con la correspondiente pérdida de actividad fotocatalítica del punto cuántico, observando que la mayor reactividad aparece entre el 1º y 2º ciclo, con una capacidad de conversión del 80%, y al transcurrir el tiempo se reduce, alcanzando un 23%, al llegar al 5º ciclo catalítico.

Con relación a la fluorescencia como medida de la integridad del núcleo y de los procesos de excitación y relajación, se detecta una caída del 80 % de intensidad (figura 39a) al comparar el primer ciclo y el último, lo anterior está relacionado con varios factores

respecto a la desestabilización de la estructura de los PCs, por ejemplo la proporción de la capa depositada sobre el núcleo y su progresiva oxidación⁷⁸ al estar expuesto a un medio de reacción en el cual se producen diferentes especies oxidantes como el anión superóxido y los radicales hidroxilo que generan de manera progresiva su deterioro, tanto del agente contaminante (2,4 DNP) y de la superficie del punto cuántico, incluyendo probablemente el agente coordinante (ácido oleico).

Diversos estudios⁷⁹ indican que la capa de ZnS al estar expuesta condiciones de humedad y oxígeno, pasa a transformarse en ZnO, dejando parte del núcleo expuesto. Los procesos de emisión (fluorescencia) de los puntos cuánticos están altamente relacionados con la movilidad electrónica (excitación-emisión), siendo su reducción una consecuencia de las modificaciones a nivel superficial (trampas superficiales, oxidación capa-núcleo, modificación del agente coordinante) que son favorecidas por condiciones externas, con lo cual se pierde progresivamente la intensidad de la emisión de fotones (rendimiento cuántico) observado en el espectro de fluorescencia⁸⁰. Adicionalmente se observa un corrimiento hacia energías más bajas en el espectro de absorción y de fluorescencia (figura 39^{a,b}) lo que indica cambios a nivel de superficie, como una posible aglomeración de las nano partículas por la desestabilización al perder agente coordinante (ácido oleico), que conlleva a su crecimiento y a cambios en sus transiciones electrónicas.

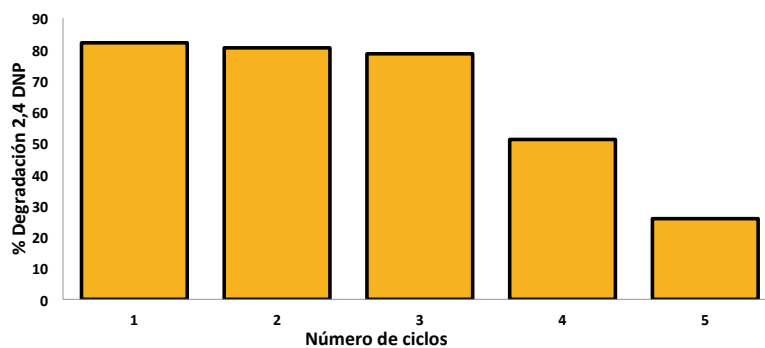


Figura 40. Pérdida de la actividad fotocatalítica del CdSe/ZnS-15min en 5 ciclos catalíticos al degradar el 2,4-DNP

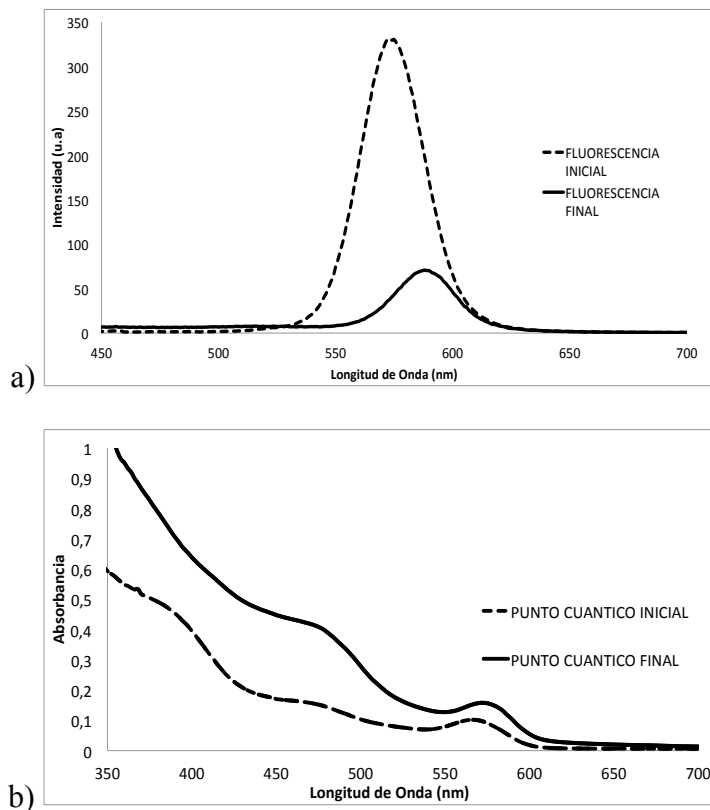


Figura 41. Espectro de emisión a) y de absorción b) del primer y ultimo ciclo catalítico

3.9.1 DETECCIÓN PRODUCTOS FOTO-OXIDADOS

En el análisis de los productos de degradación del 2,4-DNP haciendo uso de luz visible, extraídos de la fase acuosa con diclorometano, se lograron identificar algunos fragmentos relacionados de manera parcial con la estructura del 2,4 dinitrofenol y parte del ligando (ácido oleico). Sin embargo, no es posible asegurar la identidad de manera confirmatoria de las moléculas detectadas, ni tampoco establecer un mecanismo específico que evidencie una ruta de oxidación que conlleve a confirmar los productos obtenidos y su naturaleza.

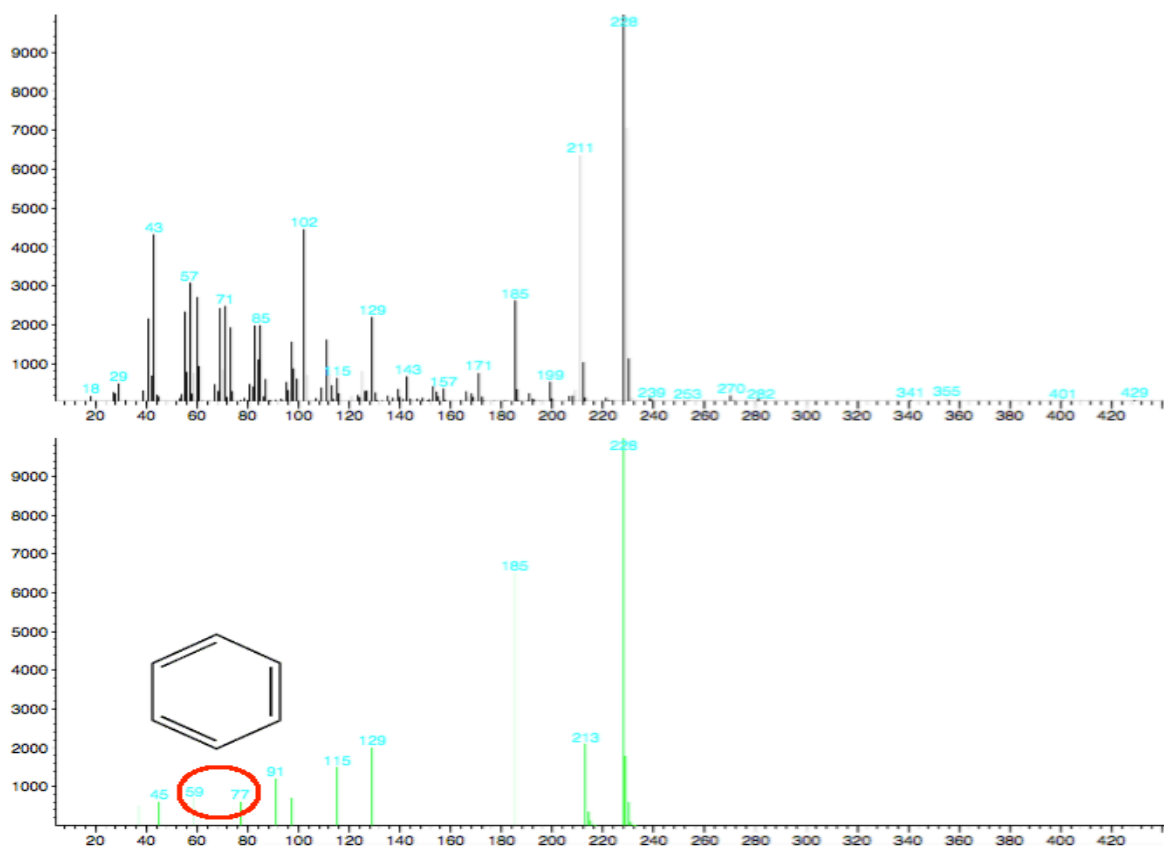


Figura 42. Espectro de masas de los productos de conversión del 2,4-DNP haciendo uso de luz visible con el fotocatalizador CdSe/ZnS-15min

En la figura 42 se observa el espectro de masas de los productos de degradación del 2,4-DNP encontrando fragmentos en la zona 110 m/z que se relacionan con posibles sustituciones del anillo de benceno por radicales hidroxilo y eliminación de los grupos nitro ($-\text{NO}_2$) generando fenoles basado en estudios de mecanismos oxidativos⁸² para esta molécula por otros procesos de oxidación avanzada⁸⁵ diferentes a la fotocatálisis. Adicionalmente se observa un fragmento en la región 77 m/z relacionado con el anillo de benceno (C_6H_5^+).

En valores mas altos se observa una señal de baja intensidad con valor de 282 m/z que posiblemente corresponde al ion molecular del ácido oleico, las señales posteriores con relaciones m/z menores muestran perdida de grupos metilo ($-\text{CH}_2$) m/z pasando por el fragmento 268 característico de moléculas orgánicas de cadena larga.

Teniendo en cuenta la complejidad de los procesos oxidativos que pueden darse a nivel de superficie, así como la estabilidad de las moléculas formadas, el entorno oxidante del medio por la formación de especies como en anión radical superoxido y el radical hidroxilo, y la interferencia generada por efecto de la desorción del ácido oleico entre otras en este análisis podemos concluir que solo es posible el reconocimiento de estructuras asociadas al 2,4-DNP y el agene coordinante, mas no su identificación confirmatoria, debido al grado de incertidumbre sobre la identidad estructural de estas.

Lo anterior queda evidenciado adicional a lo encontrado en el espectro de masas por la desestabilización del sistema que conforma el fotocatalizador que en análisis anteriores evaluaron la perdida de actividad catalítica del punto cuántico CdSe/ZnS-15min a través de la determinación del número de ciclos fotocatalíticos

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- La síntesis de puntos cuánticos de CdSe/ZnS empleando el método de inyección caliente permite obtener nanocristales con una alta capacidad de absorción de fotones determinada a través de su coeficiente de extinción molar y la capacidad de formar especies oxidantes como el anión radical superóxido y el radical hidroxilo.
- Los valores determinados de tamaño haciendo uso de diferentes técnicas de caracterización, permitió establecer que los fotocatalizadores sintetizados poseen tamaños inferiores a los 10 nm, con dispersión en su tamaño debido a las condiciones de síntesis al variar las proporciones de los precursores y el tiempo de crecimiento.
- La estabilidad de los puntos cuánticos de CdSe/ZnS en aplicaciones fotocatalíticas esta influenciada por factores asociados a la síntesis y a las condiciones del medio de reacción como el agua y el oxígeno al degradar el 2,4 DNP.
- El uso de espectroscopia UV-Vis y fluorescencia permite determinar el primer pico excitónico y la longitud de emisión de cada fotocatalizador, para posteriormente evaluar las propiedades ópticas (coeficiente de extinción molar, bandgap óptico, rendimiento cuántico de fluorescencia) y valores como el tamaño y la proporción de capa de ZnS sobre el núcleo.

- El uso de espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear de hidrogeno permite evidenciar la estabilidad y coordinación del ligando (ácido oleico) sobre la superficie del punto cuántico.
- La evaluación de la superficie del núcleo y su cristalinidad se realizo a través de difracción de rayos X, logrando determinar los planos cristalográficos de los fotocatalizadores así como su desplazamiento por efecto de la capa (ZnS) sobre el núcleo y el tamaño aparente de cada punto cuántico.
- El uso de espectroscopia de difusión ordenada es útil como medio de correlación del tamaño núcleo-ligando evidenciando los problemas de cambio de fase sobre las propiedades de superficie de cada fotocatalizador.
- El uso de microscopia electrónica de transmisión permite determinar un valor aproximado del tamaño de los puntos cuánticos y su dispersión comparativamente con el obtenido por otras técnicas como UV-Vis y DRX
- Basado en los resultados obtenidos de caracterización se observa que la capa mejora actividad fotocatalítica reduciendo los defectos superficiales y la degradación del núcleo.
- Los puntos cuánticos con menor tamaño y mayor proporción de capa tienen buenas propiedades ópticas pero baja capacidad catalítica confirmando el confinamiento del par electrón-hueco en el núcleo y baja transferencia de carga al medio.
- El incremento de tamaño beneficia la capacidad de absorción de fotones del medio y la formación de especies oxidantes evidenciado en la conversión del 80% de 2,4 DNP con el fotocatalizador de mayor tamaño.
- El tamaño óptimo de los fotocatalizadores sintetizados corresponde a 3,0 nm y una capa de ZnS, siendo aquel que presenta mayor eficiencia catalítica.
- Las evaluación de las propiedades ópticas de los fotocatalizadores, así como la caracterización de su superficie permiten establecer el comportamiento fotocatalítico y su posterior optimización desde la síntesis para degradar el 2,4 DNP.

- La determinación de los productos de degradación del 2,4-DNP así como sus intermediarios, esta limitada por efectos del medio de reacción, tiempo de vida de los productos formados y de las especies oxidantes, límite de detección del equipo, así como la actividad catalítica y estabilidad del fotocatalizador

4.2 RECOMENDACIONES

Basado en los resultados obtenidos en esta investigación al haber logrado la degradación de una molécula persistente como el 2,4-DNP a través de luz visible, cuya estabilidad química y toxicidad es significativamente alta, se recomienda en futuras investigaciones basados en los parámetros de síntesis, caracterización, así como la detección de especies oxidantes empleando puntos cuánticos de CdSe/ZnS, poder ampliar las posibles aplicaciones fotocatalíticas encaminadas a la conversión de nuevas moléculas contaminantes o su aplicación catalítica en campos como la síntesis orgánica, de igual manera poder determinar los posibles efectos catalíticos que tiene la modificación de algunas propiedades de estos fotocatalizadores al cambiar de manera parcial los precursores y las condiciones de síntesis (agente coordinante, tipo de capa).

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Granados-oliveros, G. Síntesis y caracterización de las propiedades ópticas de puntos cuánticos de CdSe y CdSe / ZnS Revista Colombiana de Química. 57–63 (2018).
2. Ritter, L., Solomon, K. R., Forget, J., Stemeroff, M. & O 'leary, C. A Review of Selected Persistent Organic Pollutants DDT,Aldrin,Diieldrin,Endrin,Chlordane Heptachlor, Hexachlorobenzene,Mirex,Toxaphene, Polychlorinated biphenyls Dioxins and Furans. 1–149 (1995).
3. Shea, P. J., Weber, J. B. & Overcash, M. R. Biological activities of 2,4-dinitrophenol in plant-soil systems. *Residue Rev.* **87**, 1–41 (2012).
4. Toxicological Profile for Dinitrophenols. *ATSDR's Toxicol. Profiles* (2010). doi:10.1201/9781420061888_ch78
5. Kandi, D., Martha, S. & Parida, K. M. Quantum dots as enhancer in photocatalytic hydrogen evolution: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 9467–9481 (2017).
6. Chiva Vicent, S., Berlanga Clavijo, J. G., Martínez Cuenca, R. & Climent Agustina, J. *Procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua. Procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua* (2017). doi:10.6035/uji.facs.2017.1
7. Forero, J. & Ortiz, O. Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. **3**, 97–110 (2005).
8. Degradation of 2,4-dinitrophenol by photo fenton process. *Asian J. Chem.* **22**, 1009–1016 (2010).
9. Goi, A. & Trapido, M. Comparison of Advanced Oxidation Processes for the

Destruction of 2, 4-Dinitrophenol. 5–17 (2001).

10. Ikehata, K., El-Din, M. G. & Snyder, S. A. Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater. in *Ozone: Science and Engineering* **30**, 21–26 (2008).
11. Moreira, F. C., Boaventura, R. A. R., Brillas, E. & Vilar, V. J. P. Applied Catalysis B: Environmental Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *"Applied Catal. B, Environ.* **202**, 217–261 (2017).
12. Carlos, J., Álvarez, D., Avella, E. & Zanella, R. Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos. **8**, 17–39 (2015).
13. Fernando Garcés Giraldo, L., Alejandro Mejía Franco, E. & Julián Santamaría Arango, J. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Rev. Lasallista Investig.* **1**, 83–92 (2008).
14. Reddy, C. V., Shim, J. & Cho, M. Synthesis, structural, optical and photocatalytic properties of CdS/ZnS core/shell nanoparticles. *J. Phys. Chem. Solids* **103**, 209–217 (2017).
15. Chemical, F. Synthesis of CdSe Quantum-Dots-Sensitized TiO₂ nanocomposites with Visible-Light Photocatalytic Activity. **924**, 3–9 (2014).
16. Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. & Pillai, S. C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **25**, 1–29 (2015).
17. Yuan, Y. J. *et al.* Bandgap-tunable black phosphorus quantum dots: Visible-light-active photocatalysts. *Chem. Commun.* **54**, 960–963 (2018).

18. Paridah, M. . *et al.* We are IntechOpen , the world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 %. *Intech i*, 13 (2016).
19. Grundlingh, J., Dargan, P. I., El-Zanfaly, M. & Wood, D. M. 2,4-Dinitrophenol (DNP): A Weight Loss Agent with Significant Acute Toxicity and Risk of Death. *J. Med. Toxicol.* **7**, 205–212 (2011).
20. Gupta, P. K. *Herbicides and fungicides. Biomarkers in Toxicology* (Elsevier Inc., 2014). doi:10.1016/B978-0-12-404630-6.00024-5
21. Johns, T. of Uncoupling of Oxidative Phosphorylation. **242**, (1967).
22. Geisler, J. 2,4 Dinitrophenol as Medicine. *Cells* **8**, 280 (2019).
23. Thind, P. S., Thomas, S. & John, S. Photolytic Oxidation of Hazardous Organic Compound: Phenol. 1–5 (2015). doi:10.15242/iicbe.c0315027
24. Herrmann, J. Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **53**, 115–129 (1999).
25. Brezová, V., Brandšteterová, E., Čeppan, M. & Pieš, J. Photocatalytic Oxidation of p-Cresol in Aqueous Titanium Dioxide Suspension. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **58**, 1285–1293 (2003).
26. Ibhaddon, A. & Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* **3**, 189–218 (2013).
27. Gulyas, H. Solar Heterogeneous Photocatalytic Oxidation for Water and Wastewater Treatment: Problems and Challenges. *J. Adv. Chem. Eng.* **4**, (2016).
28. Zhu, S. & Wang, D. Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities. *Advanced Energy Materials*

- 7, 1–24 (2017).
29. Singh, P., Abdullah, M. M. & Ikram, S. Role of nanomaterials and their applications as photo-catalyst and sensors: A review. *Nano Res. Appl.* **2**, 1–10 (2016).
 30. Mahajan, S., Rani, M., Dubey, R. B., Mahajan, J. & College, H. Characteristics and Properties of Foodborne Yeasts. in **2**, 1–11 (2010).
 31. Search, H., Journals, C., Contact, A., Iopscience, M. & Address, I. P. Optical properties of semiconductor quantum dots in glass matrix. *Phys. Scr.* **1991**, 217–222 (1991).
 32. Boxberg, F. & Tulkki, J. Quantum Dots: Phenomenology, Photonic and Electronic Properties, Modeling and Technology. in *The Handbook of Nanotechnology. Nanometer Structures: Theory, Modeling, and Simulation* 107–143 (2010). doi:10.1117/3.537698.ch4
 33. Dabbousi, B. O. *et al.* (CdSe)ZnS Core–Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* **101**, 9463–9475 (1997).
 34. Brichkin, S. B. & Razumov, V. F. Colloidal quantum dots: synthesis, properties and applications. *Russ. Chem. Rev.* **85**, 1297–1312 (2016).
 35. Hu, M. Z. & Zhu, T. Semiconductor Nanocrystal Quantum Dot Synthesis Approaches Towards Large-Scale Industrial Production for Energy Applications. *Nanoscale Research Letters* **10**, 1–15 (2015).
 36. Dhar, R. Synthesis and Current Applications of Quantum Dots : A review. *Nanosci. Nanotechnol. An Int. J.* **4**, 32–38 (2014).
 37. Hühn, J. *et al.* Selected standard protocols for the synthesis, phase transfer, and

- characterization of inorganic colloidal nanoparticles. *Chem. Mater.* **29**, 399–461 (2017).
38. Konstantatos, G. & Sargent, E. H. *Colloidal quantum dot optoelectronics and photovoltaics. Colloidal Quantum Dot Optoelectronics and Photovoltaics* **9780521198**, (2010).
 39. Sowers, K. L., Swartz, B. & Krauss, T. D. Chemical mechanisms of semiconductor nanocrystal synthesis. *Chemistry of Materials* **25**, 1351–1362 (2013).
 40. Hines, D. A. & Kamat, P. V. Quantum dot surface chemistry: Ligand effects and electron transfer reactions. *J. Phys. Chem. C* **117**, 14418–14426 (2013).
 41. Giansante, C. & Infante, I. Surface Traps in Colloidal Quantum Dots: A Combined Experimental and Theoretical Perspective. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 5209–5215 (2017).
 42. Inerbaev, T. M. *et al.* Quantum chemistry of quantum dots: Effects of ligands and oxidation. *J. Chem. Phys.* **131**, (2009).
 43. Fernández-Delgado, N. *et al.* Structural and chemical characterization of CdSe-ZnS core-shell quantum dots. *Appl. Surf. Sci.* **457**, 93–97 (2018).
 44. Kilina, S. V, Tamukong, P. K. & Kilin, D. S. Surface Chemistry of Semiconducting Quantum Dots: Theoretical Perspectives. *Acc. Chem. Res.* **49**, 2127–2135 (2016).
 45. AbouElhamd, A. R., Al-Sallal, K. A. & Hassan, A. Review of core/shell quantum dots technology integrated into building's glazing. *Energies* **12**, (2019).
 46. Onyia, A. I., Ikeri, H. I. & Nwobodo, A. N. Theoretical study of the quantum confinement effects on quantum dots using particle in a box model. *J. Ovonic Res.* **14**, 49–54 (2018).

47. Yu, W. W., Qu, L., Guo, W. & Peng, X. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.* **15**, 2854–2860 (2003).
48. Sun, J. & Goldys, E. M. Linear absorption and molar extinction coefficients in direct semiconductor quantum dots. *J. Phys. Chem. C* **112**, 9261–9266 (2008).
49. Novotny, L., Hecht, B., Novotny, L. & Hecht, B. Quantum emitters. in *Principles of Nano-Optics* 304–334 (2012). doi:10.1017/cbo9780511813535.010
50. Gaponik, N. *et al.* Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Quantum Dots: Suitable Procedures and Achievable Uncertainties. *Anal. Chem.* **81**, 6285–6294 (2009).
51. Wang, X., Yu, J. & Chen, R. Optical Characteristics of ZnS Passivated CdSe/CdS Quantum Dots for High Photostability and Lasing. *Sci. Rep.* **8**, 1–7 (2018).
52. Frenette, L. C. & Krauss, T. D. Uncovering active precursors in colloidal quantum dot synthesis. *Nat. Commun.* **8**, 1–8 (2017).
53. Mazing, D. S., Brovko, A. M., Matyushkin, L. B., Aleksandrova, O. A. & Moshnikov, V. A. Preparation of cadmium selenide colloidal quantum dots in non-coordinating solvent octadecene. *J. Phys. Conf. Ser.* **661**, 4–8 (2015).
54. Ma, J. *et al.* Mechanism of 2,4-dinitrophenol photocatalytic degradation by ζ -Bi₂O₃/Bi₂MoO₆ composites under solar and visible light irradiation. *Chem. Eng. J.* **251**, 371–380 (2014).
55. Hayyan, M., Hashim, M. A. & Alnashef, I. M. Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications. *Chem. Rev.* **116**, 3029–3085 (2016).
56. Gligorovski, S., Streckowski, R., Barbati, S. & Vione, D. Environmental

Implications of Hydroxyl Radicals ($\bullet\text{OH}$). *Chem. Rev.* **115**, 13051–13092 (2015).

57. Kouloumbos, V. N., Tsipi, D. F., Hiskia, A. E., Nikolic, D. & Van Breemen, R. B. Identification of photocatalytic degradation products of diazinon in TiO_2 aqueous suspensions using GC/MS/MS and LC/MS with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **14**, 803–817 (2003).
58. Tsui, E. Y., Hartstein, K. H. & Gamelin, D. R. Selenium Redox Reactivity on Colloidal CdSe Quantum Dot Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 11105–11108 (2016).
59. Amiri, G. R., Fatahian, S. & Mahmoudi, S. Preparation and Optical Properties Assessment of CdSe Quantum Dots. *Mater. Sci. Appl.* **04**, 134–137 (2013).
60. Zhu, C. Q., Wang, P., Wang, X. & Li, Y. Facile phosphine-free synthesis of CdSe/ZnS core/shell nanocrystals without precursor injection. *Nanoscale Res. Lett.* **3**, 213–220 (2008).
61. Iranmanesh, P., Saeednia, S. & Nourzpoor, M. Characterization of ZnS nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Chinese Phys. B* **24**, 1–4 (2015).
62. Reghuram, S., Arivarasan, A., Kalpana, R. & Jayavel, R. CdSe and CdSe/ZnS quantum dots for the detection of C-reactive protein. *J. Exp. Nanosci.* **10**, 787–802 (2015).
63. Vo, N. T., Ngo, H. D., Vu, D. L., Duong, A. P. & Lam, Q. V. Conjugation of E. coli O157:H7 Antibody to CdSe/ZnS Quantum Dots. *J. Nanomater.* **2015**, (2015).
64. Niu, J. *et al.* Synthesis of CdS, ZnS, and CdS/ZnS core/shell nanocrystals using dodecanethiol. *Bull. Korean Chem. Soc.* **33**, 393–397 (2012).

65. Borri, M., Bottasso, C. & Mantegazza, P. Basic features of the time finite element approach for dynamics. *Meccanica* **27**, 119–130 (1992).
66. Zeng, B. *et al.* Characterization of the Ligand Capping of Hydrophobic CdSe-ZnS Quantum Dots Using NMR Spectroscopy. *Chem. Mater.* **30**, 225–238 (2018).
67. Majetich, S. A., Carter, A. C., Belot, J. & Mccullough, R. D. 0569.J.Phys.Chem.1994,98,13705.pdf. 13705–13710 (1994).
68. Hens, Z. & Martins, J. C. A solution NMR toolbox for characterizing the surface chemistry of colloidal nanocrystals. *Chem. Mater.* **25**, 1211–1221 (2013).
69. Johnson, C. S. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: Principles and applications. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **34**, 203–256 (1999).
70. Geru, I. I., Bordian, O. T., Culeac, I. P. & Verlan, V. I. CdSe Quantum Dots and SBMA/CdSe Nanocomposites Characterization by Optical and 2D DOSY NMR Methods. *Univers. J. Phys. Appl.* **9**, 263–272 (2015).
71. Seedhouse, S. J. NMR Diffusion and Relaxation Studies on Surfactant Systems. (2008).
72. Scheerschmidt, K. & Werner, P. Characterization of Structure and Composition of Quantum Dots by Transmission Electron Microscopy. 67–98 (2002). doi:10.1007/978-3-642-56149-8_3
73. Segets, D. Analysis of particle size distributions of quantum dots: From theory to application. *KONA Powder Part. J.* **2016**, 48–62 (2016).
74. Zhang, J. *et al.* Synthetic Conditions for High-Accuracy Size Control of PbS Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1830–1833 (2015).

75. Narasimha Murthy, T., Suresh, P., Umabala, A. M. & Prasada Rao, A. V. Visible light activated photocatalytic degradation of mono-, di- and tri - nitrophenols using Cu₂O. *Der Pharma Chem.* **8**, 228–236 (2016).
76. Bloh, J. Z. A holistic approach to model the kinetics of photocatalytic reactions. *Front. Chem.* **7**, 1–13 (2019).
77. Nosaka, Y. & Nosaka, A. Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chem. Rev.* **117**, 11302–11336 (2017).
78. Vinayakan, R., Shanmugapriya, T., Nair, P. V., Ramamurthy, P. & Thomas, K. G. An approach for optimizing the shell thickness of core - Shell quantum dots using photoinduced charge transfer. *J. Phys. Chem. C* **111**, 10146–10149 (2007).
79. Pechstedt, K., Whittle, T., Baumberg, J. & Melvin, T. Photoluminescence of colloidal CdSe/ZnS quantum dots: The critical effect of water molecules. *J. Phys. Chem. C* **114**, 12069–12077 (2010).
80. Agrawal, B. & Maity, P. Recent developments for the synthesis of air stable quantum dots. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **49**, 189–205 (2017).
81. Li, Y. *et al.* Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of pentachlorophenol based on Superoxide radicals. *J. Environ. Sci.* **23**, 1911–1918 (2011).
82. Granados-Oliveros, G., Torres, E., Zambrano, M., Nieto-Camacho, A. & Gómez-Vidales, V. Formation of hydroxyl radicals by α -Fe₂O₃ microcrystals and its role in photodegradation of 2,4-dinitrophenol and lipid peroxidation. *Res. Chem. Intermed.* **44**, 3407–3424 (2018).
83. Shen, B., Jensen, R. G. & Bohnert, H. J. Mannitol Protects against Oxidation by Hydroxyl Radicals. *Plant Physiol.* **115**, 527–532 (1997).
-

84. Duong, H. D., Park, H. & Rhee, J. Il. CdSe/ZnS core/shell quantum dots in cooperation with other materials for direct and indirect production of reactive oxygen species. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16**, 2593–2602 (2016).
85. Pillai, I. M. S. & Gupta, A. K. Batch and continuous flow anodic oxidation of 2,4-dinitrophenol: Modeling, degradation pathway and toxicity. *J. Electroanal. Chem.* **756**, 108–117 (2015).

REFERENCIAS DE FIGURAS

Figura 1. Smart Materials and Innovative Textile Applications (SMITA), Mechanism of Self cleaning coating. <http://www.smita-iitd.com/research-highlights/self-cleaning-finish>

Figura 2. Geisler, J. 2,4 Dinitrophenol as Medicine. *Cells* **8**, 280 (2019).

Figura 3. Toxicological Profile for Dinitrophenols. ATSDR's Toxicol. Profiles (2010). doi:10.1201/9781420061888_ch78

Figura 4. Leong, K. H., Sim, L. C., Pichiah, S. & Ibrahim, S. Nanoscience in Food and Agriculture **5**, 26, (2017).

Figura 6. Biju, V., Itoh, T., Anas, A., Sujith, A. & Ishikawa, M. Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: Syntheses, optical properties, and biological applications. *Anal. Bioanal. Chem.* **391**, 2469–2495 (2008).

Figura 7. Sumanth Kumar, D., Jai Kumar, B. & Mahesh, H. M. Quantum Nanostructures (QDs): An Overview. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials* (Elsevier Ltd., 2018). doi:10.1016/b978-0-08-101975-7.00003-8

Figura 8 y 15. Zhao, H. & Rosei, F. Colloidal Quantum Dots for Solar Technologies.

Chem 3, 229–258 (2017).

Figura 9. Drahansky, M. et al. We are IntechOpen , the world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 %. Intech i, 13 (2016).

Figura 12. Liu, H., Owen, J. S. & Alivisatos, A. P. Mechanistic Study of Precursor Evolution in Colloidal Group II–VI Semiconductor Nanocrystal Synthesis. J. Am. Chem. Soc. 129, 305–312 (2007).

Figura 13. Zhou, J., Liu, Y., Tang, J. & Tang, W. Surface ligands engineering of semiconductor quantum dots for chemosensory and biological applications. Materials Today 20, 360–376 (2017).

Figura 14. Scott Wilkinson Electroluminescent Quantum Dots are Coming Sooner Than You Think, April 10, 2019 -

Figura 16. Ahar, M. J. A Review on Aptamer-Conjugated Quantum Dot Nanosystems for Cancer Imaging and Theranostic. J. Nanomedicine Res. 5, (2017).

Figura 17. Fereja, T. H., Hymete, A. & Gunasekaran, T. A Recent Review on Chemiluminescence Reaction, Principle and Application on Pharmaceutical Analysis. ISRN Spectrosc. 2013, 1–12 (2013).

Figura 18. Levy, M., Chowdhury, P. P. & Nagpal, P. Quantum dot therapeutics: A new class of radical therapies. J. Biol. Eng. 13, 1–12 (2019).